



# Materiales y materias primas

## Azufre

Capítulo 4

Guía didáctica

Autor | Miguel Katz



Ministerio de  
Educación  
Presidencia de la Nación



encuentro

educar

inet  
Instituto Nacional de  
Educación Tecnológica

## Autoridades

---

Presidente de la Nación

**Dra. Cristina Fernández de Kirchner**

Ministro de Educación

**Dr. Alberto E. Sileoni**

Secretaría de Educación

**Prof. María Inés Abrile de Vollmer**

Directora Ejecutiva del Instituto Nacional de Educación Tecnológica

**Lic. María Rosa Almandoz**

Director Nacional del Centro Nacional de Educación Tecnológica

**Lic. Juan Manuel Kirschenbaum**

Director Nacional de Educación Técnico Profesional y Ocupacional

**Ing. Roberto Díaz**

---

**Ministerio de Educación.**

**Instituto Nacional de Educación Tecnológica.**

Saavedra 789. C1229ACE.

Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

República Argentina.

2011

---

Director de la Colección:

**Lic. Juan Manuel Kirschenbaum**

Coordinadora general de la Colección:

**Claudia Crowe**

Diseño didáctico y corrección de estilo:

**Lic. María Inés Narvaja**

**Ing. Alejandra Santos**

Coordinación y producción gráfica:

**Augusto Bastons**

Diseño gráfico:

**María Victoria Bardini**

**Augusto Bastons**

**Martín Alejandro González**

**Federico Timerman**

Ilustraciones:

**Diego Gonzalo Ferreyro**

**Martín Alejandro González**

**Federico Timerman**

Administración:

**Cristina Caratozzolo**

**Néstor Hergenrether**

Colaboración:

**Jorgelina Lemmi**

**Psic. Soc. Cecilia L. Vázquez**

**Dra. Stella Maris Quiroga**

“Colección Encuentro Inet”.

Director de la Colección: Juan Manuel Kirschenbaum.

Coordinadora general de la Colección: Claudia Crowe.

Queda hecho el depósito que previene la ley N° 11.723. © Todos los derechos reservados por el Ministerio de Educación - Instituto Nacional de Educación Tecnológica.

Reproducción autorizada haciendo mención de la fuente.

Industria Argentina

#### ADVERTENCIA

La habilitación de las direcciones electrónicas y dominios de la web asociados, citados en este libro, debe ser considerada vigente para su acceso, a la fecha de edición de la presente publicación. Los eventuales cambios, en razón de la caducidad, transferencia de dominio, modificaciones y/o alteraciones de contenidos y su uso para otros propósitos, queda fuera de las previsiones de la presente edición. Por lo tanto, las direcciones electrónicas mencionadas en este libro, deben ser descartadas o consideradas, en este contexto.

# Colección Materiales y materias primas

Serie producida por el Canal Encuentro junto con el Instituto Nacional de Educación Tecnológica (INET). A lo largo de catorce capítulos\* el ciclo desarrolla el origen, las propiedades, el contexto de descubrimiento y la utilización de diferentes materiales y materias primas, y el impacto que causaron en la vida de la humanidad durante su historia.

Aire, aluminio, hierro, azufre, polímeros, madera, cerámicos son algunos de los protagonistas de esta colección.

## DVD 1

**Capítulo 1**  
Los Materiales y la humanidad

**Capítulo 2**  
Aire

**Capítulo 3**  
Madera

## DVD 2

**Capítulo 4**  
Azufre

**Capítulo 5**  
Minerales de hierro

**Capítulo 6**  
Cerámicos

**Capítulo 7**  
Aluminio

## DVD 3

**Capítulo 8**  
Biomateriales

**Capítulo 9**  
Polímeros

**Capítulo 10**  
Materiales compuestos

## DVD 4

**Capítulo 11**  
Silicio

**Capítulo 12**  
Nanomateriales

\* La versión impresa de la colección **Materiales y materias primas** está constituida por doce capítulos. La parte 1 y 2 de las series **Los materiales y la humanidad** y **Nanomateriales** fueron unificadas respectivamente.

## Imágenes del capítulo





# Índice | Azufre

## **4. El azufre como materia prima**

### **4.1. Red conceptual**

### **4.2. Introducción**

### **4.3. Propiedades del azufre**

### **4.4. Obtención del azufre de los yacimientos de azufre elemental**

### **4.5. Usos y almacenamiento del azufre**

### **4.6. Producción mundial y reservas de azufre**

### **4.7. Obtención de $\text{SO}_2$**

- ◆ 4.7. a. Obtención de  $\text{SO}_2$  a partir de azufre
- ◆ 4.7. b. Obtención de  $\text{SO}_2$  a partir de piritas
  - 4.7. b1. Purificación de los gases conteniendo  $\text{SO}_2$  provenientes de procesos metalúrgicos
- ◆ 4.7. c. Obtención de  $\text{SO}_2$  a partir de ácido sulfúrico gastado
- ◆ 4.7. d. Obtención de  $\text{SO}_2$  por tostación de sulfatos metálicos
- ◆ 4.7. e. Obtención de  $\text{SO}_2$  a partir de gases que contienen compuestos de azufre
- ◆ 4.7. f. Otros procesos de obtención de  $\text{SO}_2$

### **4.8. Ácido sulfúrico**

### **4.9. Propiedades del ácido sulfúrico**

### **4.10. Catalizadores**

### **4.11. El problema de las nieblas**

### **4.12. Obtención de ácido sulfúrico mediante procesos de contacto simple**

### **4.13. Obtención de ácido sulfúrico mediante procesos de contacto doble**

### **4.14. Obtención de ácido sulfúrico mediante métodos de doble contacto bajo presión**

### **4.15. Obtención de ácido sulfúrico mediante métodos de contacto húmedo**

### **4.16. Procesos de obtención de ácido sulfúrico por acción de $\text{NO}_x$**

### **4.17. Procesos que emplean peróxido de hidrógeno**

### **4.18. Procesos no estacionarios de oxidación de $\text{SO}_2$**

### **4.19. Purificación del $\text{H}_2\text{SO}_4$**

### **4.20. Desnitrificación**

- 4.21. Decoloración**
- 4.22. Generación y consumo de energía**
- 4.23. Consumo de agua**
- 4.24. Purificación de los gases de procesos metalúrgicos**
- 4.25. Producción de ácido sulfúrico y emisión de contaminantes**
- 4.26. Métodos para reducir la emisión de dióxido de azufre**
- 4.27. Combustión sobre lecho fluidizado**
- 4.28. Ciclo combinado de gasificación integrada**
- 4.29. Remoción del azufre después de la combustión Métodos FGD**
- 4.30. Caliza - Yeso**
- 4.31. Lavado con agua de mar**
- 4.32. Depuración con amoníaco**
- 4.33. El Proceso Wellman-Lord**
- 4.34. Circulación sobre lecho fluidizado (CFB)**
- 4.35. Proceso a spray seco**
- 4.36. Inyección del absorbente en el horno**
- 4.37. Proceso de inyección de bicarbonato de sodio**
  
- 4.38. Sistemas que separan SOx y NOx**
  - ♦ 4.38.1. Principales aplicaciones del ácido sulfúrico
  - ♦ 4.38.2. Producción de ácido fosfórico
  - ♦ 4.38.3. El proceso dihidrato
  - ♦ 4.38.4. Proceso hemihidrato
  - ♦ 4.38.5. Procesos de recristalización
  - ♦ 4.38.6. Control de emisiones de contaminantes y disposición de residuos
  - ♦ 4.38.7. Elaboración de superfosfatos
  - ♦ 4.38.8. Producción de detergentes
  
- 4.39. Bibliografía**

## 4. El azufre como materia prima

A lo largo de este trabajo, tratamos de dar una descripción de los métodos para aprovechar uno de los recursos naturales más abundantes de la corteza terrestre: el azufre. Conocido y aprovechado desde la antigüedad, sus aplicaciones comenzaron a expandirse recién a mediados del siglo XIX y, hoy en día, uno de los productos que se pueden obtener del azufre, el ácido sulfúrico, es la sustancia de mayor volumen de producción en el mundo. Más de la mitad de la producción mundial de ácido sulfúrico se destina a la elaboración de fertilizantes, principalmente ácido fosfórico y superfosfatos. Pero también se utiliza ácido sulfúrico para la fabricación de detergentes sintéticos y otros productos como el sulfato de aluminio que se utiliza en la potabilización del agua, en la industria siderúrgica para el tratamiento de las chapas de acero, como intermediario en síntesis orgánicas, etc. Si bien todas estas aplicaciones contribuyen de alguna manera al bienestar general, la producción de ácido sulfúrico coadyuva a la contaminación ambiental a través de la emisión de dióxido de azufre, y en menor medida de trióxido de azufre, que conjuntamente con los óxidos de nitrógeno son responsables de la “lluvia ácida”. Por esto incluimos algunas referencias sobre este tema y, en particular, sobre el control de emisiones de sustancias contaminantes.

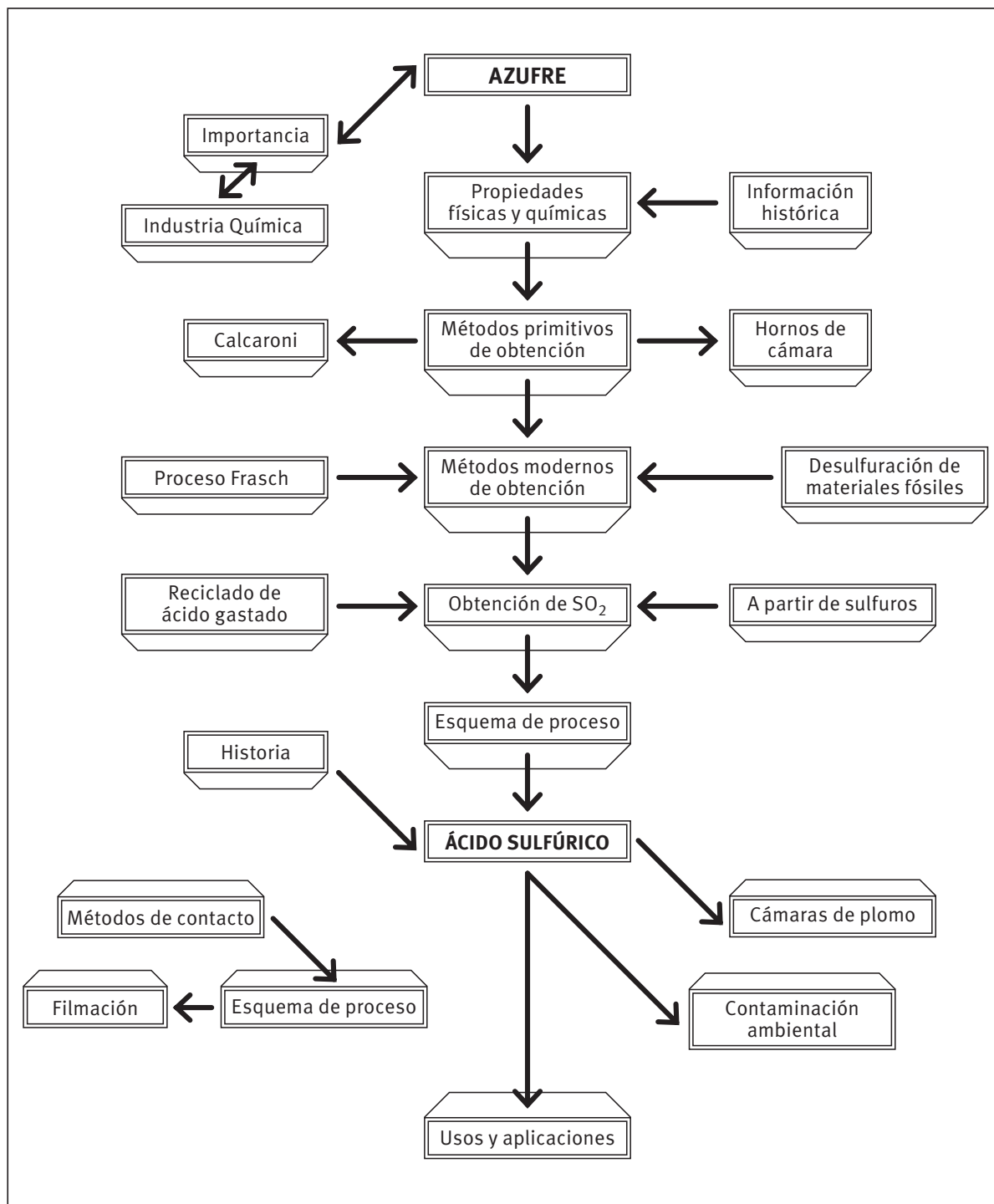
Para el docente que desee ampliar la información sobre algunos procesos, se indican sitios de Internet y una bibliografía de consulta.

También se agregan algunas referencias biográficas de personas que han contribuido al desarrollo de la ciencia o la tecnología.

Esperamos que el contenido de este trabajo sea de utilidad al docente y le sugiera algunas ideas para su traslado al aula.



## 4.1. Red conceptual



## 4.2. Introducción

El azufre y sus compuestos ocupan un lugar preeminente entre los productos químicos fundamentales para la industria química, tanto inorgánica como orgánica. Conocido desde la antigüedad, se lo menciona en la Biblia y en varios papiros egipcios donde se le adjudicaba propiedades medicinales. Como se encuentra en numerosos lugares de las costas del mar Mediterráneo, no pudo dejar de llamar la atención de los antiguos griegos y romanos. Las erupciones volcánicas arrastraban consigo, invariablemente, enormes cantidades de azufre; y el olor del dióxido de azufre y del sulfuro de hidrógeno se consideraban síntomas de la actividad del dios subterráneo Vulcano. Tanto griegos como romanos quemaban azufre para blanquear telas con los productos de la combustión.

El azufre desempeñó también un importante papel en las concepciones teóricas de los alquimistas puesto que en aquella época fue considerado como un exponente perfecto de uno de los principios básicos de la Naturaleza: la combustibilidad. Los alquimistas creían que el azufre poseía al mismo tiempo la propiedad enigmática de producir nuevas sustancias al arder, por lo que se lo consideraba como el componente que faltaba para la piedra filosofal, que tan infructuosamente trataban de hallar para poder obtener oro artificial. Fue Lavoisier quien, en 1778, estableció que el azufre es un elemento.



**Figura 1.1.** Grabado antiguo. Erupción del Vesubio

El azufre se halla muy difundido en la naturaleza y constituye el 0,03% de la corteza terrestre. Como sustancia simple se encuentra en las regiones volcánicas de Islandia, Sicilia, México, Japón y en extensos depósitos subterráneos de Louisiana y Texas.

Los compuestos del azufre son más abundantes que la sustancia simple. Estos se clasifican en dos grandes grupos: sulfuros y sulfatos. Los sulfuros son compuestos binarios de los elementos con el azufre. Los sulfuros minerales más importantes son la galena,  $\text{PbS}$ , la blenda,  $\text{ZnS}$ , las piritas de cobre o calcopiritas  $\text{FeCuS}_2$ , el cinabrio,  $\text{HgS}$ , la estibina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , y la pirita  $\text{FeS}_2$ . Entre los sulfatos naturales, los más importantes son el yeso  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la celestina,  $\text{SrSO}_4$  y la baritina  $\text{BaSO}_4$ .



**Figura 1.2.** Fundición del azufre en la Edad Media

Diversos microorganismos anaerobios reducen el azufre de sus sales y forman sulfuro de hidrógeno que se acumula en el agua de los yacimientos petrolíferos y en las zonas pantanosas así como en muchos lagos y lagunas donde integran una masa negra y legamosa que se considera “barro curativo” y se utiliza para fines medicinales.

El azufre es una materia prima que interviene en un gran número de industrias. No es de extrañar, entonces, que con el inicio de la industrialización en Europa comenzara la puja por el abastecimiento de esa sustancia.

Durante mucho tiempo, el único proveedor de azufre fue Sicilia. La isla se hallaba en manos de la monarquía italiana y, desde principios del siglo XVIII, las fragatas inglesas bombardearon varias veces las costas sicilianas tratando de adueñarse de esta riqueza. Después los suecos descubrieron el procedimiento de obtener azufre y ácido sulfúrico de la piritita. Los enormes yacimientos españoles de piritas fueron objeto de la atención de varios estados europeos deseosos de tomar el control de estas fuentes de azufre y ácido sulfúrico. Los yacimientos sicilianos fueron abandonados y toda la atención se concentró en España hasta que se descubrió el primer yacimiento, riquísimo, de azufre en la península de Florida. Era un yacimiento subterráneo, para la extracción del azufre se diseñó un método novedoso consistente en inyectar en las profundidades vapor de agua sobrecalentado que, debido a la baja temperatura de fusión del azufre (119 °C), lo fundía bajo tierra, empujándolo en estado líquido hacia la superficie.



**Figura 1.3.** “Espíritu del azufre” (De la *Quintaesencia* de Thurneysser. 1570)

Se consiguió construir la primera instalación para la extracción de azufre líquido mediante bombas aspirantes. El azufre se derramaba sobre el suelo y, al enfriarse, formaba enormes montículos. Mediante este método se produjeron enormes cantidades de azufre con lo que los yacimientos españoles e italianos pasaron a segundo plano.

### 4.3. Propiedades del azufre

El azufre es insoluble en agua y soluble en sulfuro de carbono. Se trata de una sustancia combustible que puede incendiarse por calor, fricción, chispas o llamas. Quema con llama azul pálido produciendo dióxido de azufre. Su temperatura de inflamación varía entre 168 y 180 °C, dependiendo del tamaño de las partículas. Si, al menos, el 10% de las partículas dispersas en el aire tienen un diámetro menor a los 500  $\mu$ , forma una mezcla explosiva a la cual contribuyen las partículas de tamaño mayor. La tabla 1.1. resume las principales propiedades del azufre.

<b>Fórmula de la sustancia simple gaseosa</b>	S <sub>8</sub>
<b>Nº CAS (*)</b>	007704-34-9
<b>Número Atómico (**)</b>	16
<b>Clasificación periódica (**)</b>	Grupo 16
<b>Masa atómica promedio (**)</b>	32,064
<b>Isótopos naturales (**)</b>	32, 33, 34, 36

Forma estable a temperatura ambiente	Sólido rómbico
Color	Amarillo a ocre
Densidad <sup>(***)</sup>	2,07 g/cm <sup>3</sup>
Presión de vapor <sup>(***)</sup>	0,001 torr.
Punto de fusión <sup>(***)</sup>	112,8 °C 119,0 °C (forma monoclinica)
Punto de ebullición	444,6 °C
Calor específico <sup>(***)</sup>	0,175 cal g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
Calor latente de fusión <sup>(***)</sup>	9,3 cal g <sup>-1</sup> (forma rómbica a 112,8 °C)
Coeficiente de dilatación lineal <sup>(***)</sup>	6,413 x 10 <sup>-5</sup> °C <sup>-1</sup>
Coeficiente de conductividad térmica <sup>(***)</sup>	6,31 x 10 <sup>-4</sup> cal cm <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Resistividad eléctrica <sup>(***)</sup>	2 x 10 <sup>-18</sup> ohm cm
Energía de primera ionización <sup>(**)</sup>	10,357 e.V.
Potencial de oxidación <sup>(**)</sup>	
$S + 3 H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 4H^{++} 4 e^-$	-0,45 V
CMP <sup>(****)</sup>	10 mg/m <sup>3</sup>

Tabla 1.1. Algunas propiedades del azufre

\* Número que identifica al producto en Chemical Abstracts Service.

\*\* Del elemento.

\*\*\* De la forma rómbica a 20 °C.

\*\*\*\* Concentración máxima permisible en el aire para una jornada de 8 horas.

### ¿Sabía Ud. que ...

las variedades alotrópicas del S<sub>8</sub> son: α, β, γ, δ, ε, ζ, η, θ, ι, κ, λ, ξ, ο, τ y m? No sólo hay moléculas de azufre con estructura cíclica de 8 átomos de azufre, sino que hay alótropos cuyas moléculas forman anillos de 6 a 24 átomos, formas poliméricas, como el azufre μ, fibrosas, como el azufre Ψ, plásticas, como el azufre χ, etc.<sup>1</sup>

## 4.4. Obtención del azufre de los yacimientos de azufre elemental

Los yacimientos europeos más importantes de azufre se encuentran en la isla de Sicilia. Estos yacimientos se explotan desde hace muchos siglos, en una gran cantidad de pequeñas minas siguiendo sistemas muy anticuados y con rendimientos relativamente bajos.

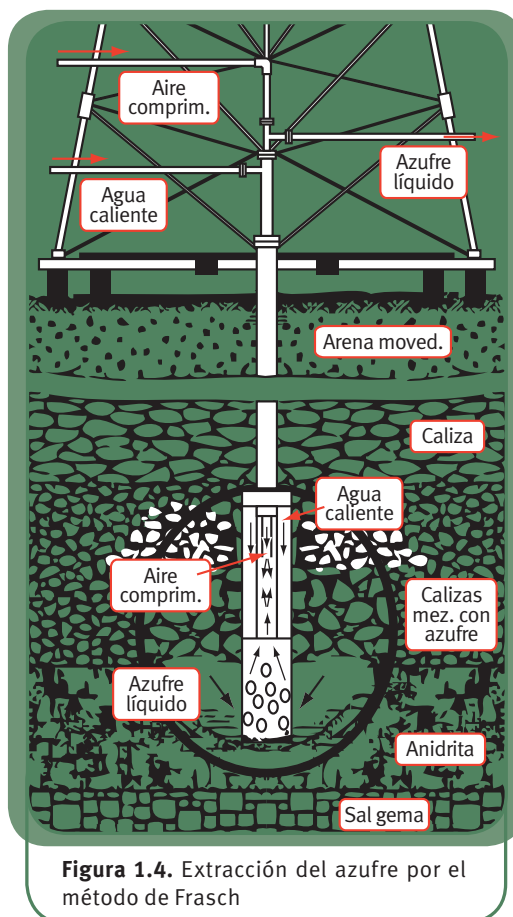
A causa de la escasez de carbón u otros combustibles, para separar al azufre de la ganga por fusión, en Sicilia y la Romanía se usaron, por mucho tiempo, los *calcaroni*: hornos a cielo

<sup>1</sup> Se puede consultar información más detallada de las estructuras y propiedades del azufre elemental en Meyer, B. Elemental Sulfu Chemical Reviews. 1976. Vol 76. Nº 3. Este trabajo se puede bajar de Internet desde: 164.107.78.220/Archive/Pub/ 04/kMCNanofiber/Refs/Papers/S/Meyer76.pdf

abierto, excavados en el terreno, en los que parte del azufre se quema formando dióxido de azufre y suministrando calor al azufre remanente que al fundir se colaba en moldes. A fines del siglo XIX comenzaron a emplearse hornos de cámara (*hornos Gill*). La falta de combustibles baratos impedía el empleo de vapor como fuente de calor para la fusión. El azufre obtenido por estos métodos contenía un 2% de impurezas, y a veces más. Para separarlas se recurrió a la destilación, ya sea en el mismo lugar de la producción o en los países consumidores. El rendimiento que se obtenía con el procedimiento de los *calcaroni* rondaba el 60%, y alcanzaba el 75% empleando los hornos de cámara. Hasta principios de siglo XX, Italia se mantuvo como el principal país productor de azufre, pero pronto perdió esta primacía con el descubrimiento y explotación, en condiciones mucho más favorables, de los yacimientos del Golfo de México. No sólo las buenas condiciones de los yacimientos descubiertos, sino también la mejor organización de su explotación y la calidad de los métodos técnicos empleados dieron lugar, ya en 1915-1920, a que la cifra de producción de azufre americano alcanzara a la italiana, y que poco después la superara.

El azufre se encuentra en los llamados *saltdome* (domos salinos), fajas de terrenos de unos 120 km de ancho, repartidas a lo largo de la costa del Golfo de México. El terreno, hasta bastante profundidad, está constituido por arenas sueltas y capas de arcilla, situados encima de otras más profundas de sal gema. En la parte superior de estos domos salinos hay cantidades difíciles de evaluar de anhidrita, dolomita y caliza, en las que se hallan incrustadas gruesas capas de azufre.

Debido a la arena ligera y movediza que se encuentra en la superficie, se supuso que en esos terrenos sería imposible abrir pozos, pero el *método Frasch*<sup>2</sup> resolvió esta dificultad. Con este sistema (Figura. 1.4) se comienza por perforar primeramente el estrato que conduce al azufre. Este, en general, se encuentra a una profundidad que varía entre 250 y 450 m. En el agujero de la perforación se introduce un sistema formado por tres tubos concéntricos. A través de la envolvente tubular exterior se inyecta agua caliente a 160 °C a una presión de 10 a 18 atmósferas. En contacto con el agua, el azufre funde y se va almacenando en el fondo de la perforación, pasa a través de los agujeros que posee el tubo en su exterior, que actúan como un cedazo, y penetra en el tubo intermedio. Por el tubo central se inyecta aire comprimido que obliga al azufre a ascender a la superficie de la tierra.

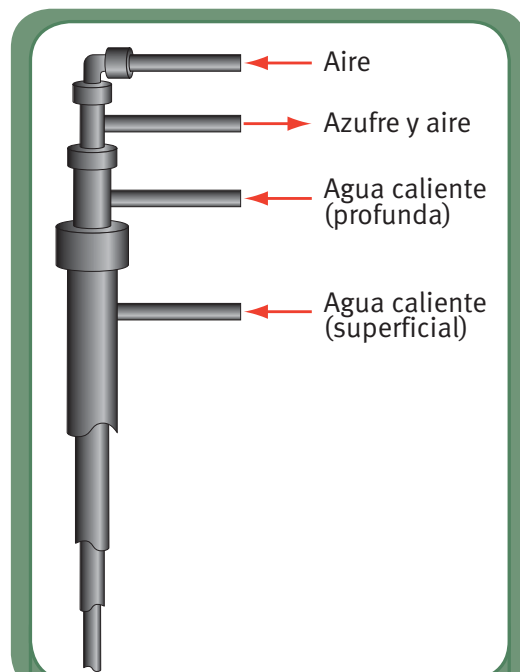


**Figura 1.4.** Extracción del azufre por el método de Frasch

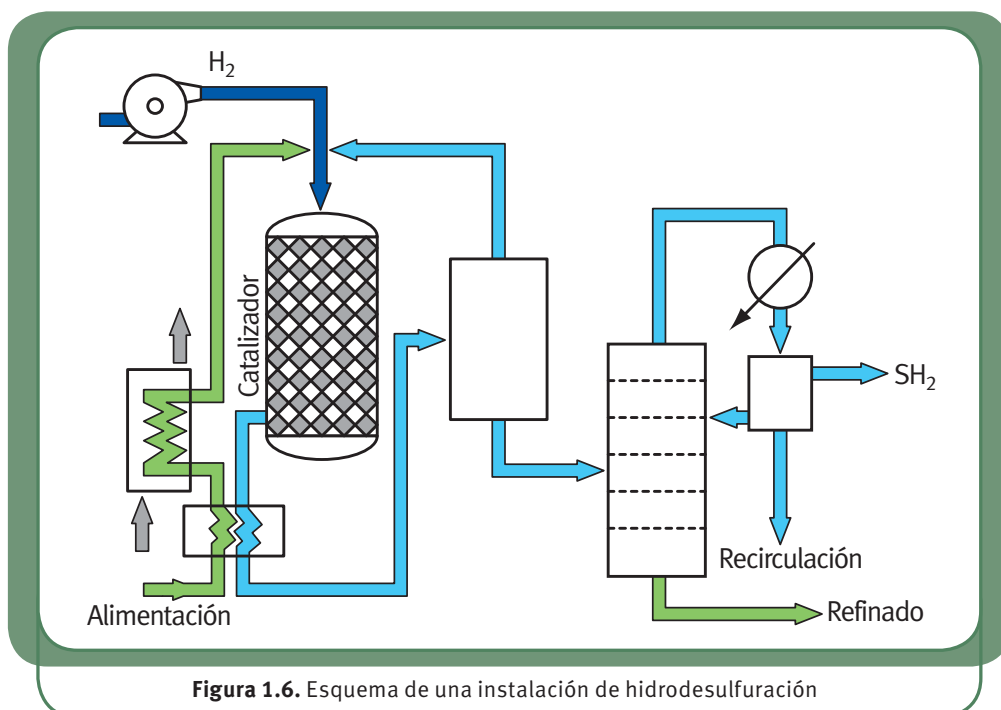
<sup>2</sup> H. Frasch. U.S. Patent 461.429/31 (1891)

El azufre se recoge en grandes depósitos de una capacidad de unas 200.000 toneladas, donde se enfría. La distancia entre cada perforación es de unos 100 m. El consumo de energía es considerable, puesto que por cada tonelada de azufre se gastan 10 - 15 t de agua recalentada. Como combustible se emplea gas natural, disponible en las proximidades de los yacimientos.

Hoy en día, las cantidades más importantes de azufre (alrededor del 48%) se obtienen por desulfuración del gas natural y del petróleo. Cantidades menores se obtienen por purificación de los gases residuales de la industria del carbón. Los procesos de desulfuración de los combustibles sólidos, líquidos y gaseosos deben llevarse a cabo para cumplir con las reglamentaciones acerca de las emisiones de  $\text{SO}_2$  producidas por la combustión. Mediante la desulfuración se convierten los mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos o benzotiofenos en sulfuro de hidrógeno. El proceso se lleva a cabo por hidrogenación catalítica a temperaturas de 300 - 400 °C y a 10 - 12 atm de presión. La figura 1.6. muestra el esquema de una instalación de hidrotratamiento para la conversión de compuestos azufrados en sulfuro de hidrógeno.



**Figura 1.5.** Esquema de tubos concéntricos utilizados en el proceso Frasch

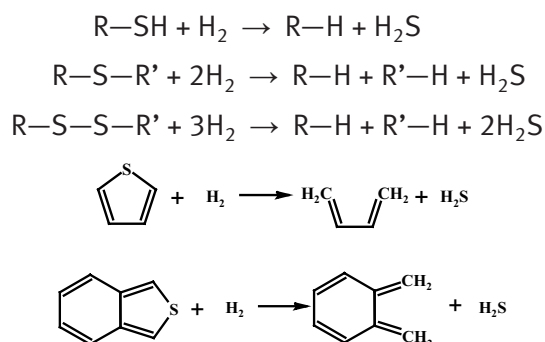


**Figura 1.6.** Esquema de una instalación de hidrodesulfuración

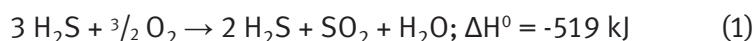
Los catalizadores que se emplean son, generalmente, mezclas de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{CoMoO}_4$  o  $\text{Mo}_2(\text{WO}_4)_3$



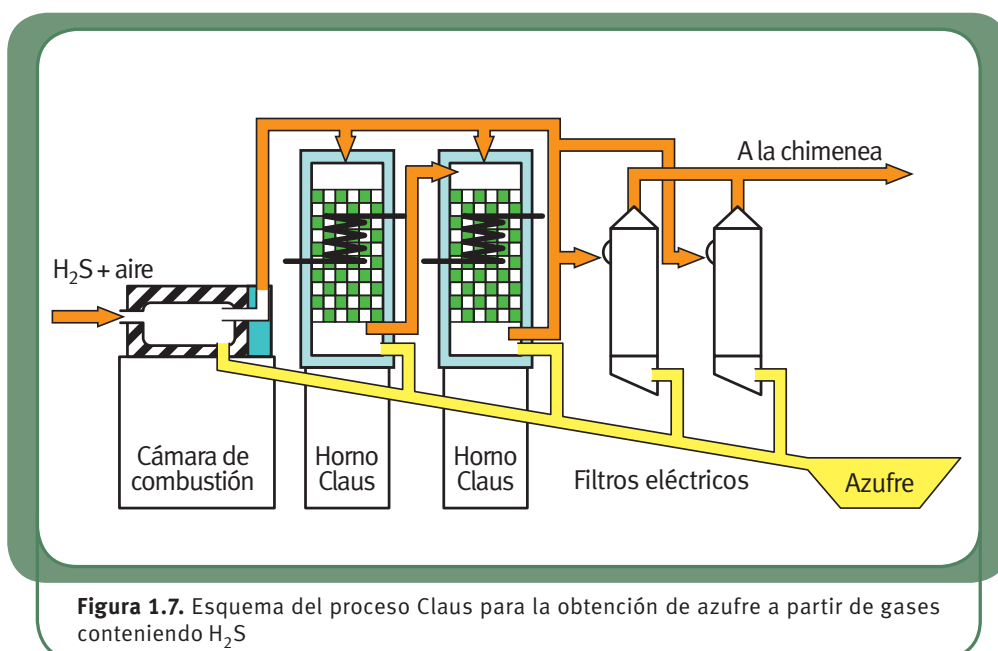
sobre óxido de aluminio. Las reacciones que se llevan a cabo pueden resumirse en:



El sulfuro de hidrógeno que resulta de la hidrodesulfuración se transforma en azufre elemental mediante el proceso Claus<sup>3</sup>. Este proceso se realiza en dos etapas. En la primera etapa el  $\text{H}_2\text{S}$  se quema con una cantidad controlada de aire a 1.000 - 1.400 °C de modo que solo se produzca la combustión de un tercio del total de  $\text{H}_2\text{S}$ .



En la segunda etapa, el remanente de  $\text{H}_2\text{S}$  reacciona con el  $\text{SO}_2$  a 200 - 300 °C formado en la primera etapa, obteniéndose azufre y agua.



**Figura 1.7.** Esquema del proceso Claus para la obtención de azufre a partir de gases conteniendo  $\text{H}_2\text{S}$

El catalizador más usado en el proceso Claus para la conversión del  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$  en azufre es alúmina activada, en forma de pequeñísimas esferas que tienen una superficie específica

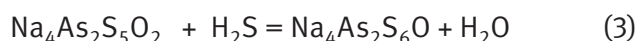
<sup>3</sup> C.F.Claus. British Patent 3608 (1882) Este proceso se hacía inicialmente en una sola etapa. Posteriormente la BASF desarrolló el proceso en dos etapas.

de 325 m<sup>2</sup>, una macroporosidad de 0,14 ml/g con macroporos de 5,226 x 10<sup>-10</sup>m. También se suelen emplear como catalizador la bauxita activada (superficie específica 184 m<sup>2</sup>/g); el cobalto - molibdeno (superficie específica 270 m<sup>2</sup>/g) y la alúmina activa Kaiser S-201 (superficie específica 270 m<sup>2</sup>/g).

La alta superficie específica que requieren los catalizadores se debe a que se desactivan tanto por sulfatación como por adsorción de residuos carbonosos. Una baja superficie específica incrementa los costos de depuración de los gases de cola.

Mediante el proceso Claus se convierte el 90-95% del H<sub>2</sub>S en S. Se han desarrollado métodos que mejoran el rendimiento llevándolo hasta el 99,5%. Entre ellos, se encuentra el *Suplerclaus*® que en el horno Claus emplea un catalizador especial que oxida selectivamente el H<sub>2</sub>S a azufre, evitando la formación de SO<sub>2</sub>. Otros métodos emplean oxígeno en vez de aire, con lo que disminuye el porcentaje de nitrógeno que entra a la cámara de combustión y mejora el rendimiento. También se emplean procesos que incluyen el uso de catalizadores especiales que descomponen el sulfuro de carbono antes que los gases ingresen a los hornos Claus.

En otros procesos se efectúa la desulfuración “seca”. Para ello se emplean las llamadas *masas Lamming*, o *masas Lux*, que son virutas de aserrín impregnadas de Fe(OH)<sub>3</sub>, que retienen el H<sub>2</sub>S como sulfuro complejo de hierro. La masa agotada se regenera por tostación, en cuyo caso se obtiene SO<sub>2</sub> o H<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>. También se emplea el método Thylox, de la Koppers GmbH, con el que el H<sub>2</sub>S se absorbe en una solución de tioarsenito, el que se transforma en tiosulfoarsenito.

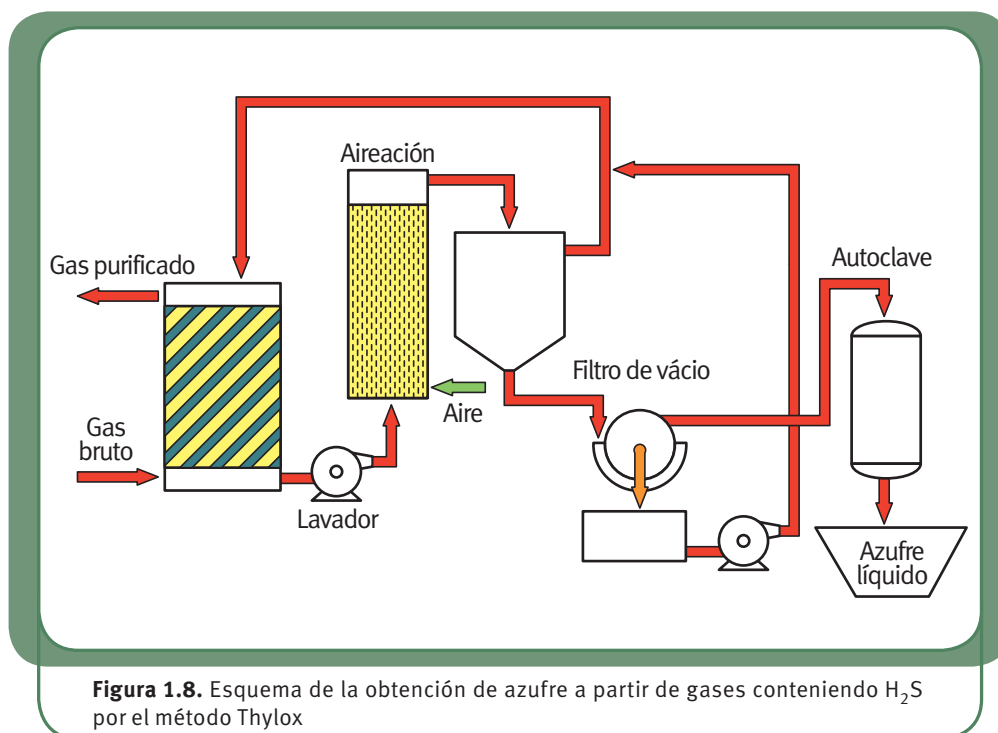


Luego se regenera el absorbente liberando azufre por oxidación con aire.



En la figura 1.8 se muestra un esquema del funcionamiento de este método. El gas bruto es lavado en una torre adecuada con una disolución que contiene 7 g de arsenito alcalino por litro; estas soluciones, una vez cargadas de azufre, pasan a una torre alta, donde se ponen en contacto con una corriente ascendente de aire a una temperatura de 30-40 °C. El azufre liberado flota sobre el líquido en forma de espuma, que es separada y llevada a depósitos apropiados, y de aquí a un filtro rotativo del cual se separan las tortas o panes de azufre con 30-40% de agua. Finalmente se funde este azufre en autoclave. Como también se producen varias reacciones secundarias, la solución se va empobreciendo en álcali y su capacidad de absorción disminuye paulatinamente al precipitar algo de sulfuro de arsénico. Por ello se le agrega solución de NaOH recientemente preparada que regenera el tioarsenito el que vuelve a entrar en el ciclo normal de la purificación. El rendimiento es del 88-90% en azufre, por lo que se requiere un posterior tratamiento de los gases de cola para evitar la polución ambiental. Cada tonelada de azufre obtenida exige un consumo de 20 Kg de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y 480 Kg de sosa. En

otro procedimiento, llamado *Thylox al amoníaco*, se emplea amoníaco en vez de NaOH.



**Figura 1.8.** Esquema de la obtención de azufre a partir de gases conteniendo  $H_2S$  por el método Thylox

## 4.5. Usos y almacenamiento del azufre

El azufre se emplea como materia prima para la elaboración del ácido sulfúrico, como agente vulcanizador para el caucho en el procesamiento de la celulosa y en diversas actividades agrícolas.

En el comercio se encuentra una variedad de azufres especiales que se aplican a distintos usos. Las características físicas y químicas de las diversas formulaciones se adaptan de manera tal que proveen condiciones óptimas para cumplir con la función buscada, ya sea como fertilizante, fungicida de contacto (al 99,5% y micronizado de modo que es “mojable”). También se lo emplea como corrector de pH del suelo (en este caso en forma granulada y al 80%).

La presentación es variada: a granel en camiones de hasta 30 tm; envasado en bolsas grandes de 300 kg, 800 kg, ó 1.000 kg, o en bolsas de 40 kg palletizadas en unidades de 1tm; y fundido en isotanques aislados y calefaccionados de 25 tm.

El azufre líquido se transporta en barcos, vagonetas, y camiones en recipientes de hierro dulce aislados y calentados con vapor de agua. Se usan equipos especiales para la carga y descarga de materiales. Los tanques están equipados con muchos cables sumergidos para evitar las cargas estáticas y reducir la agitación en su interior. La ventilación de los tanques es convencionalmente libre.

Todas las cañerías y bombas están aisladas y calentadas con vapor. El valor normal de tem-

peraturas para el almacenamiento y manejo es de 125 - 140 °C.

## 4.6. Producción mundial y reservas de azufre

En la Tabla 1.2. se muestran las producciones mundiales de azufre correspondientes a los años 2003 y 2004. Como la mayor parte de la producción de azufre se logra mediante el procesamiento de combustibles fósiles, producción y reservas suelen corresponder a países distintos. Así, por ejemplo, las reservas de azufre de Arabia Saudita en realidad se recuperan en las refinerías de petróleo de los Estados Unidos.

País	Producción en todas las formas*	
	2003	2004
Alemania	2.360	2.400
Arabia Saudita	2.400	2.400
Australia	923	900
Canadá	9.030	8.500
Chile	1.300	1.300
China	6.090	6.100
Emiratos Árabes Unidos	1.900	1.900
España	706	700
Estados Unidos	9.600	10.000
Finlandia	706	710
Francia	1.000	1.000
Holanda	527	550
India	1.020	1.100
Irán	1.360	1.400
Italia	684	700
Japón	3.310	3.510
Kazakhstán	1.930	2.500
Kuwait	714	720
México	1.610	1.650
Polonia	1.180	1.100
República de Corea	1.300	1.300
Rusia	6.600	6.800
Otros países	5.550	5.500
<b>Total mundial (aproximada)</b>	<b>61.800</b>	<b>63.000</b>

**Tabla 1.2.** Producción mundial de azufre. Fuente: U.S: Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2005

\* En miles de toneladas métricas

Las reservas de azufre elemental en evaporitas y depósitos volcánicos, y azufre asociado con gas natural, petróleo y sulfuros metálicos son de alrededor de 5.000 millones de toneladas. El azufre en yeso y anhidrita es prácticamente ilimitado. Se calcula en 600 millones de toneladas el azufre presente en carbones fósiles, esquistos bituminosos y en esquistos ricos en materia orgánica, pero los métodos para recuperar el azufre a partir de estos materiales son muchos más costosos que los que se emplean para otras fuentes. Debido a las regulaciones, cada vez más estrictas, sobre contaminación ambiental por SO<sub>2</sub>, la recuperación del azufre del gas natural y petróleo se incrementa año a año.

En la República Argentina, existen yacimientos de azufre que están relacionados con erupciones volcánicas cuaternarias en la época glacial y postglacial, por lo general, vinculados a rocas efusivas como las andesitas y los basaltos. Principalmente, se encuentran en Salta, como en el volcán Tuzgle (a 5.000 metros de altura); en Neuquén, uno de cuyos yacimientos más extensos está en el cráter del volcán Tromen (a 4.114 metros), y en el sudoeste de Mendoza, como el Cerro Overo que fue explotado a 4.460 metros de altura entre 1941 y 1978. La posición geográfica de los mismos, unida a la gran altitud a la que se encuentran (que, en la mayoría de los casos obligan a trabajar sólo en los meses de verano) hace que, en muchos casos, los costos de capital y explotación superen los precios de importación.

<b>Fórmula de la sustancia gaseosa</b>	SO <sub>2</sub>
<b>N° CAS (*)</b>	007746-09-5
<b>Masa molecular promedio</b>	64,0588
<b>Forma estable a temperatura ambiente</b>	Gaseosa
<b>Color</b>	Incoloro
<b>Densidad (a 0 °C y 1 bar)</b>	2,26 g/cm <sup>3</sup>
<b>Punto de fusión</b>	-75,51 °C
<b>Punto de ebullición</b>	-10,06 °C
<b>Temperatura crítica</b>	132,19 °C
<b>Presión crítica</b>	78,7 bar
<b>Volumen molar crítico</b>	0,128 m <sup>3</sup> mol·kg <sup>-1</sup>
<b>cp (a 25 °C a 1bar)</b>	0,187 cal g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
<b>Calor molar de vaporización (a -10,06 °C)</b>	1424,5 J mol <sup>-1</sup>
<b>Calor estándar de formación</b>	-296,84 kJ/mol
<b>Entropía estándar de formación</b>	248,21 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
<b>Coefficiente medio de dilatación a p=cte (0-100 °C)</b>	0,003881 °C <sup>-1</sup>
<b>CMP (**)</b>	5 mg/m <sup>3</sup>

**Tabla 1.3.** Algunas propiedades del dióxido de azufre

\* Número que identifica al producto en Chemical Abstracts Service

\*\* Concentración máxima permisible en el aire para una jornada de 8 horas

## Actividad 1

Reacciones del azufre con metales.

A diferencia de los halógenos, el azufre se encuentra en la naturaleza en grandes depósitos y con pureza muy alta. Pero esto no significa que el azufre sea inerte o poco reactivo. Los siguientes ensayos servirán para establecer algunas de las propiedades químicas del azufre.

### Materiales:

6 tubos de ensayos de tipo Pyrex;  
1 soporte universal;  
1 agarradera;  
1 pinza;  
1 mortero de porcelana;  
1 mechero;  
mercurio;  
azufre pulverizado;  
cintas (o alambres) de cobre, cinc y plata;  
sulfuro de carbono (debe mantenerse en frasco cerrado y lejos de cualquier llama);  
papel de lija.

### Desarrollo 1:

mediante la agarradera, afirme un tubo de ensayos de forma vertical al soporte universal. Coloque alrededor de 3 g de azufre en polvo en el tubo. Lije pequeñas tiras (o alambres) de cobre, cinc y plata hasta que sus superficies estén limpias y brillantes. Caliente el azufre hasta que en el tubo se forme vapor de azufre. Mediante la pinza introduzca la tira de cinc en el tubo y sosténgala por unos 10 segundos. Retire la cinta y examínela. Vuelva a calentar el azufre hasta ebullición e inserte la cinta de cobre durante 10 segundos. Retire la cinta y examine su superficie.

Espolvoree un poco de azufre sobre la cinta de plata. Retire el polvo y, sosteniéndola con la pinza, caliente la plata sobre la llama del mechero. Vuelva a espolvorear azufre sobre la plata caliente. Registre todos los cambios que observa.

### Desarrollo 2:

en un mortero de porcelana, mezcle vigorosamente una gota de mercurio y 0,5 g de azufre en polvo. Estando el mechero apagado, transfiera la mezcla a un tubo de ensayos y agregue unos 3 ml de sulfuro de carbono. Tape el tubo y agite brevemente. Cuando se hayan depositado los sólidos, decante el líquido y luego repita el lavado con sulfuro de carbono. Examine el residuo y anote los cambios.

Escriba las ecuaciones correspondientes a las reacciones que ha observado.

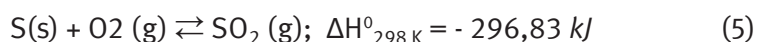


## 4.7. Obtención de SO<sub>2</sub>

Las principales fuentes de SO<sub>2</sub> son: el azufre elemental, las piritas, el sulfuro de hidrógeno y otros gases que contienen azufre.

### 4.7. a. Obtención de SO<sub>2</sub> a partir de azufre

La obtención del SO<sub>2</sub> a partir de azufre se realiza quemando azufre según:



La dependencia del calor de reacción con la temperatura (entre 298 y 1.200 K) viene dada por:

$$\Delta H_{\theta} = \Delta H_{298 \text{ K}} + 21,43049 + 74,35094 \theta^2/2 - 57,75217 \theta^3/3 + 16,35534 \theta^4/4 - 0,086731/\theta - 305,7688 + 296,8422$$

donde  $\theta = T(\text{K})/1.000$

El azufre se quema con aire limpio que ha sido secado al pasar por ácido sulfúrico de 93 - 99%. Esta reacción es fuertemente exotérmica y el calor generado por su ocurrencia puede ser aprovechado, en parte, en otros procesos, de modo que los gases de la cámara de combustión se enfrían cediendo calor a un calentador de agua.

El azufre debe ser de elevada pureza y no contener elementos nocivos, especialmente arsénico, para los catalizadores de la conversión posterior del SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>.

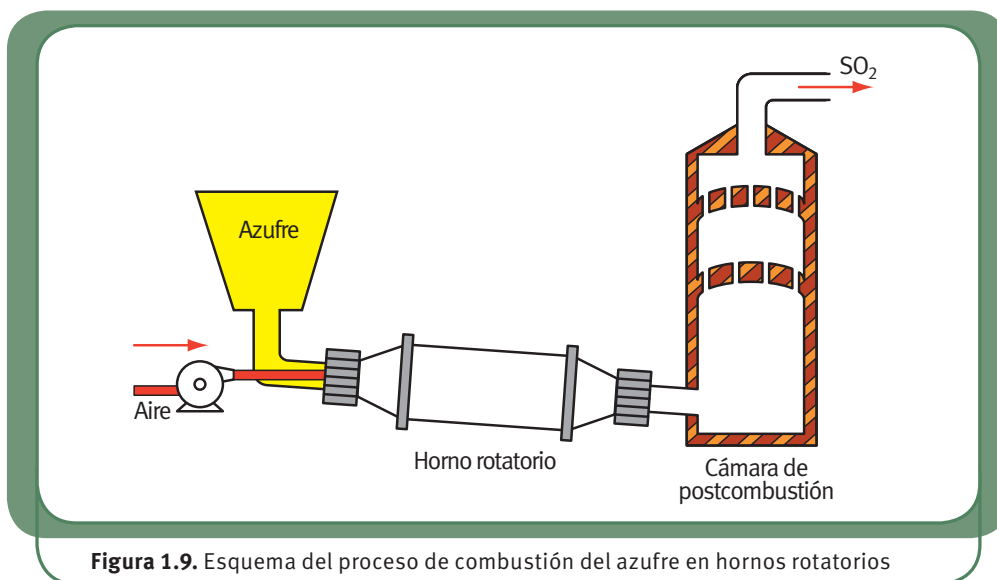
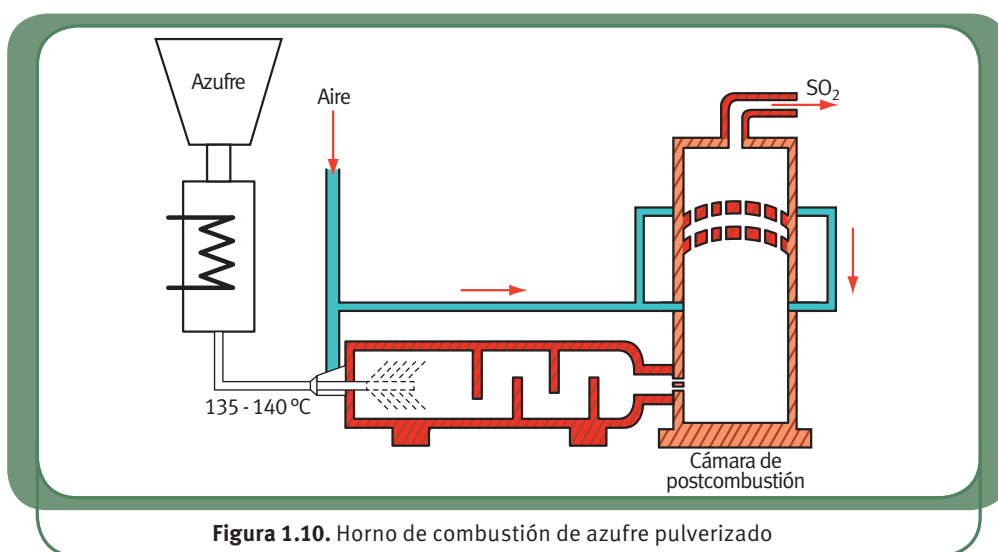


Figura 1.9. Esquema del proceso de combustión del azufre en hornos rotatorios

Los hornos rotatorios tienen capacidades de carga que varían entre 3 y 20 toneladas de azufre diarias. En estos casos, el aire se toma directamente sin secar. Los hornos están revestidos interiormente de material refractario y tienen anillos de reparto con el fin de distribuir la carga y conseguir una combustión completa. Los gases producidos atraviesan una cámara

de postcombustión antes de pasar a los aparatos donde será producida la conversión a  $\text{SO}_3$ .

En otros métodos, el azufre se funde en un aparato que calienta el líquido a  $135 - 140^\circ\text{C}$  y, obligatoriamente, debe pasar a través de un conducto calentado con vapor, a un inyector juntamente con aire comprimido que lo pulveriza en el interior de la cámara de combustión, donde arde con una corta llama azul. La figura 1.10 muestra un esquema simplificado de este proceso. Se requiere que el azufre esté finamente dividido para evitar su posible sublimación. A continuación de la cámara de combustión sigue otra en la que se obliga a los gases a cambiar repetidas veces de dirección, o bien se los hace pasar a través de enrejados de gran superficie con el fin de conseguir la completa combustión del azufre. Cuando los gases se emplean en la fabricación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por el método de contacto, se recomienda insuflar aire previamente desecado con ácido sulfúrico (se utiliza ácido sulfúrico de 95% si la desecación se hace con una sola fase, o ácido sulfúrico de 78 y 95% si la desecación se hace en dos fases). Esta desecación es necesaria, ya que durante la combustión del azufre se produce, aunque en pequeña escala, una oxidación que lo convierte en  $\text{SO}_3$ , si se emplea aire húmedo, se transforma en ácido sulfúrico, lo que provoca la corrosión de los aparatos; en cambio, si se emplea aire seco se evita esta corrosión. El uso de aire seco permite que todos los aparatos puedan ser construidos en hierro. Los gases sulfurosos que salen de la cámara de postcombustión pasan a un cambiador de calor donde se enfrían y luego son filtrados mediante filtros de cuarzo, de cerámica o filtro eléctrico, antes de entrar a los hornos de catálisis.



**Figura 1.10.** Horno de combustión de azufre pulverizado

#### 4.7. b. Obtención de $\text{SO}_2$ a partir de piritas

Todos los sulfuros, excepto el de hierro, son materia prima para la obtención del metal. El  $\text{SO}_2$  es un producto secundario que se debe transformar para evitar la polución ambiental. Para el caso del hierro, dado su relativamente bajo valor comercial y el inconveniente que provoca el azufre en la colada, se tuesta el sulfuro para la obtención de ácido sulfúrico.

Si bien el nombre de pirita corresponde al disulfuro de hierro II ( $\text{FeS}_2$ ), un mineral que cristaliza en el sistema cúbico de brillo metálico intenso y color amarillo pálido, el uso del término “piritas” se extiende a una variedad de sulfuros inorgánicos que contienen, además de hierro, otros elementos. La pirita contiene teóricamente 46,6% de hierro y 53,1% de azufre. Pero, las piritas naturales generalmente sólo contienen 42 - 47% de azufre y, además, otros elementos, como cobre, cinc, plomo, arsénico, níquel, cobalto y aún, con frecuencia, magnesio y cal. Además, en las piritas se hallan presentes pequeñas cantidades de bismuto, antimonio, telurio, talio, cadmio, selenio, indio, plata y oro. Las piritas están ampliamente distribuidas en todas las regiones del globo.

### **Sabía Ud. que...**

*A la pirita se la conoce como “el oro de los tontos”? ... Este mineral, cuyos cristales son densos y de color dorado, tiene brillo metálico y es bastante denso. Se lo suele encontrar en yacimientos donde, a veces, hay vetas de oro, por lo que en el pasado ha sido usado para más de un engaño.*

La cantidad de azufre que queda retenida en las cenizas contenidas en las piritas depende de las impurezas que contiene. Los metales alcalinos, la magnesio y los metales alcalinotérreos fijan el azufre como sulfatos, los que resisten la descomposición incluso a las temperaturas más elevadas de tostación (unos 800 - 900 °C). El cinc forma también  $\text{ZnSO}_4$ , pero se disocia a temperatura elevada con formación de sulfato de hierro.

Las piritas se tratan mediante procesos de flotación. Esto implica que el concentrado se encuentra molido a un tamaño muy fino con un contenido de humedad que depende de la energía gastada en la etapa del secado. Los análisis varían dentro de los siguientes rangos.



Elemento	Porcentaje en peso
Azufre	30 - 52
Hierro	26 - 46
Cobre	Hasta 2,7
Cinc	Hasta 3,0
Arsénico	Hasta 10,0
Agua	5 - 9

Otros elementos metálicos están presentes en pequeños porcentajes. La ventaja de la flotación radica en que en el material flotado no contiene arsénico.

Como alrededor del 85% del cobre se produce a partir de sulfuros, el dióxido de azufre es un subproducto de la mayoría de los procesos de obtención de este metal. Los concentrados de mineral de cobre se producen mediante procesos de flotación. Estos minerales son calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) pero también pueden ser calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), covelina ( $\text{CuS}$ ) u otros minerales. Una composición típica es Cu: 25 - 30%, Fe: 27 - 29% S: 28 - 32%.

Usualmente, los concentrados de cobre se procesan usando métodos pirometalúrgicos. Los minerales y los concentrados son enviados a la planta en camiones, trenes o barcos y, en general, se almacenan en galpones cerrados. Para los almacenamientos intermedios y de mezclas se utilizan silos. Durante la carga, almacenamiento y distribución de material

sólido se deben eliminar los polvos y utilizar sistemas de purificación de gases. Para evitar la dispersión de polvo, las piritas deben cubrirse durante el almacenamiento y el transporte. El almacenamiento al aire libre puede dar lugar a dos problemas que dependen del clima. Bajo condiciones secas el polvo en la atmósfera, especialmente en depósitos cerrados, puede provocar incendios o explosiones si las condiciones son apropiadas. Bajo condiciones de humedad, el agua de contacto se vuelve ácido. Las piritas deben ser desecadas ya que con contenido de humedad demasiado alto pueden provocar obstrucciones durante su transporte en la planta.

En nuestro país, los yacimientos de piritas y calcopirita están ampliamente distribuidos en zonas precordilleranas y cordilleranas. Especialmente en:

**Jujuy:** Mina Aguilar, Cerro Salles, Chinchillas, Rachaite, Mina La Providencia, Mina Pan de azúcar, Pirquitas.

**Salta:** Los alisos, Mina La concordia, El Peñón, Mina Julio Verne, Mina El Quevar. Catamarca: Capillitas, Mina Agua Rica, Farallón Negro, Bajo de la Alumbra.

**La Rioja:** Sierra de Famatina, Mina Peregrina.

**Chubut:** Gastre, Los Cipreses, Río Futaleufú.

**Neuquén:** Cerro Caycallen.

**San Juan:** San Francisco de los Andes, Mina Santa Elena.

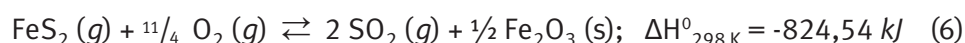
**San Luis:** Mina San Ramón, Los cóndores, Diente Verde.

**Santa Cruz:** Mina La leona, Macizo del Deseado.

**Tierra del Fuego:** Arroyo Rojo.<sup>4</sup>

La mayor parte del cinc y del plomo se obtiene de minerales sulfurados, de modo que en esos procesos metalúrgicos se obtiene también como producto final el ácido sulfúrico. En la primera etapa, el mineral es concentrado por flotación y se envía a los hornos de fundición para recuperar el metal. Los concentrados se procesan por métodos metalúrgicos para separar el azufre. Los minerales y los concentrados se envían a las plantas por camión, tren o barco. El almacenamiento en la planta puede ser a cielo abierto o en locales cerrados dependiendo de las condiciones climáticas locales. En todos los casos, para el manejo y almacenamiento deben usarse filtros para evitar la propagación de polvo.

Una representación grosera de la tostación de una piritas puede darse mediante la ecuación termoquímica:



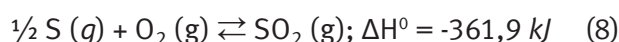
Sin embargo, la tostación es bastante más complicada. A medida que la temperatura aumenta (100 - 110 °C), la piritas pierde la humedad original y alrededor de los 415 °C se descompone parcialmente formando el llamado “azufre lábil”.



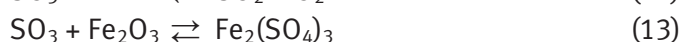
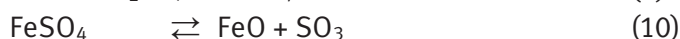
En esta etapa, los cristales cúbicos de  $\text{FeS}_2$  expulsan el azufre como  $\text{S}_2$  reordenando su

<sup>4</sup> Para una descripción mucho más detallada de estos y otros recursos minerales, puede consultarse: Milka K. de Brodtkorb (2002), Las Especies Minerales de la Republica Argentina. vol. 1 (Asociación Mineralógica Argentina)

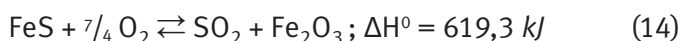
estructura como troilita (FeS). El azufre lábil así formado reacciona rápidamente con el oxígeno para formar dióxido de azufre



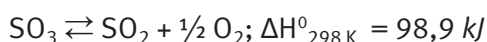
Esta etapa es fuertemente exotérmica y suministra el calor suficiente como para que se siga descomponiendo el FeS<sub>2</sub>. En tanto los cristales de pirita sigan expulsando S<sub>2</sub> se impide su propia oxidación. Una vez que la transformación del FeS<sub>2</sub> en FeS se ha completado, se inicia la oxidación de esta última sustancia. Los productos resultantes dependen de la temperatura, el porcentaje de oxígeno en la corriente gaseosa o la presión parcial del oxígeno. Algunas reacciones conducen a la formación de sulfatos y otras a la formación de óxidos. Si bien el proceso industrial está destinado a la producción de óxidos, el producto primario de la tostación es el sulfato, y sólo se obtienen los óxidos si la temperatura es lo suficientemente elevada. Las reacciones químicas involucradas en la oxidación son:



Si la temperatura es lo suficientemente alta y hay exceso de oxígeno, los equilibrios de las reacciones (9), (10), (11) y (12) están desplazados hacia la derecha. De modo que los productos finales serán SO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto puede representarse mediante la ecuación:



En cambio, a temperaturas no muy altas (500 - 600 °C), las posiciones de equilibrio de las reacciones anteriores, excepto la correspondiente a la (13), están desplazadas hacia la izquierda, con lo que, entre los productos, predomina un alto porcentaje de sulfatos. La formación de sulfatos está potenciada porque el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cataliza la reacción:



con lo que la posición de equilibrio de esta reacción está desplazada hacia la izquierda. Si la presión aumenta, la posición de equilibrio se desplaza aún más hacia la izquierda. (Regla de Le Chatelier - Braun).

<sup>5</sup> Cuando los gases que intervienen en una reacción química se apartan del comportamiento ideal, las relaciones entre las presiones de productos y reactantes para una reacción dada a una temperatura dada no son estrictamente constantes, por lo que la llamada “constante de equilibrio en función de las presiones”, aún a temperatura constante, varían con las presiones parciales de las sustancias actuantes. Es por ello que se define una magnitud llamada *fugacidad de un gas (f)* cuya característica esencial es que se hace igual a la presión cuando el gas se comporta idealmente. Como todos los gases se comportan idealmente cuando la presión tiende a cero, se puede definir fugacidad como:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1$$

para todo otro caso en el que, a la presión considerada, el gas no se comporte idealmente, la fugacidad y la presión están vinculadas por un coeficiente llamado *coeficiente de fugacidad*, que para cada caso se determina experimentalmente. Para la descomposición parcial del SO<sub>3</sub> en SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, la relación  $f_{\text{SO}_2} \times f_{\text{O}_2}^{1/2} / f_{\text{SO}_3}$  es constante a una temperatura dada y se llama *constante de equilibrio en función de las fugacidades*.

La constante (aproximada) de equilibrio en función de las presiones<sup>5</sup> está dada por:

$$\frac{p_{\text{SO}_2} \times p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{SO}_3}} = K'_p$$

y la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura está dada por la ecuación de van't Hoff.

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

donde  $K_a$  es la constante de equilibrio en función de las actividades<sup>6</sup> (y no de las presiones). Se observa que siendo  $R$  y  $T$  valores positivos, para las reacciones endotérmicas ( $\Delta H > 0$ ) la constante de equilibrio disminuye con la disminución de la temperatura. De modo que cuanto más baja es la temperatura y mayor es la presión, tanto más se desplaza la posición de equilibrio hacia la formación de  $\text{SO}_3$ . En consecuencia, un aumento de la concentración de  $\text{SO}_3$  desplaza la posición de equilibrio de la reacción (13) hacia la formación de sulfatos.

Con otros sulfuros metálicos ocurre algo similar. Así, por ejemplo, en la tostación de la coquelina el proceso puede resumirse:



Análogamente, en la tostación de la blenda:



Cada sulfato se descompone a una temperatura determinada, de modo que cuando se tuesta una mezcla de sulfuros, regulando la temperatura se puede lograr que algunos elementos se obtengan como sulfatos y otros como óxidos. De esta manera, se puede separar el cobre como sulfato del hierro como óxido. Sin embargo, a temperaturas superiores a los 650 °C, los óxidos metálicos de Cu, Zn y Pb reaccionan con el hierro formando ferritos, que son insolubles y difíciles de separar de las cenizas, con el consiguiente perjuicio siderúrgico.

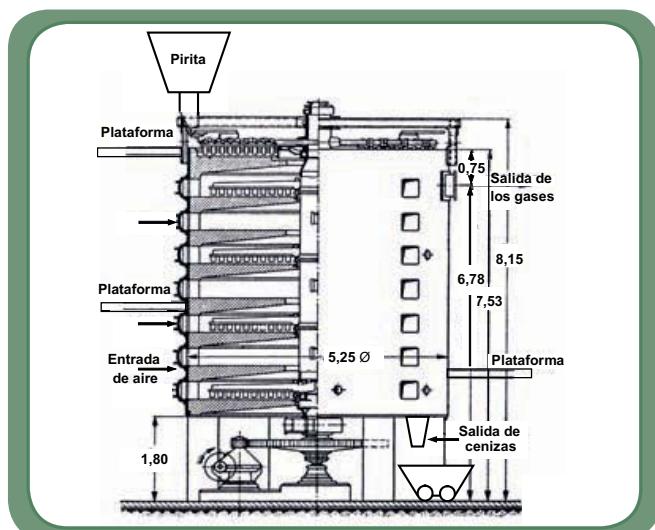
Los aparatos de tostación se diseñan para optimizar la obtención de gases, producir cenizas aptas para un posterior proceso industrial y aprovechar al máximo el calor generado en la combustión.

Antiguamente, las piritas se tostaban reducidas a grava gruesa, es decir, en trozos de un

<sup>6</sup> Los resultados experimentales de una gran cantidad de mediciones muy precisas, han demostrado que la relación entre las concentraciones molares de productos y reactantes, aún a temperatura constante, no es estrictamente constante. Es por ello que para cada componente en una solución se define una magnitud llamada actividad de ese componente ( $a_i$ ) vinculada a la concentración molar mediante la relación  $a_i = \gamma_i c_i$ , expresión en la que  $c_i$  es la concentración molar y  $\gamma_i$  un coeficiente a determinar experimentalmente y que cumple con la condición de ser igual a 1 cuando la concentración molar tiende a cero. Expresada en función de las actividades de las sustancias actuantes, la relación entre las actividades de productos y reactantes (expresada cada una de ellas a su respectivo coeficiente estequiométrico) es constante a temperatura constante y se la denomina constante de equilibrio en función de las actividades.



diámetro máximo que variaba entre 4 y 10 cm. La tostación se efectuaba, generalmente, sobre emparrillados formados por barras de hierro cuadradas, y exigía un duro trabajo manual. Hoy en día, estos hornos tienen sólo interés histórico ya que, al ser la tostación un procedimiento heterogéneo, la velocidad de la oxidación de las piritas depende en gran parte del tamaño de sus partículas. Consecuentemente, la velocidad de reacción es la que determina el tamaño del aparato. Por ello, en los procesos de tostación en los que se introducen piritas sólidas, las mismas son molidas previamente hasta un tamaño de grano de 3 - 10 mm.

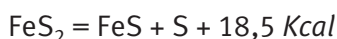


**Figura 1.10b.** Esquema de un horno mecánico de pisos

Para la tostación de piritas se han utilizado hornos rotatorios y todavía están en funcionamiento hornos mecánicos de pisos, como el esquematizado en la figura 1.10.b. Las plantas más modernas efectúan la tostación de piritas se realiza en hornos de flash y hornos de fluidización.

Los hornos mecánicos de pisos pueden tener hasta quince hogares dispuestos en pisos superpuestos. Estos pisos están atravesados en su centro por el árbol giratorio que lle-

va acoplados dos o cuatro brazos rígidos provistos de dientes inclinados que extienden y remueven la pirita sobre el piso; cada uno de éstos tiene agujeros de carga y descarga dispuestos alternativamente en el centro y en la periferia. Gracias a esta disposición, la pirita, durante su tostación, pasa sucesivamente de un piso al otro empujada por los dientes inclinados que tienen los brazos. El aire necesario para la combustión atraviesa el horno en sentido contrario al que sigue la pirita. El piso superior del horno sirve de secadero. Como las piritas que contienen más de 40% de azufre se inflaman con facilidad, en los hornos mecánicos, arden ya con llama viva en el primero de los pisos destinados a la combustión. Se debe evitar que la temperatura exceda de 850 °C en los pisos más calientes. Calentada la pirita entre 650 - 700 °C, se descompone según la ecuación siguiente:



es decir, con separación de un mol de azufre por mol de pirita. A 689 °C la tensión de disociación es igual a una atmósfera. A esta temperatura el FeS comienza a fundir. Según las impurezas presentes se suelen formar eutécticos (se dice que la pirita “cuece”) con dichas impurezas, con lo que se forma una masa pastosa que no permite un aprovechamiento completo del azufre, ya que en estas condiciones el aire no puede penetrar en la masa fundida. Además, esa masa pastosa suele provocar averías mecánicas, tales como la rotura o la torcedura de los brazos y el rápido desgaste de los dientes.

En la mayoría de los tipos conocidos de esta clase de hornos, el árbol y los brazos van

refrigerados por una corriente de aire, y los brazos son fácilmente cambiables. El deterioro de los dientes y de los brazos, debido a las condiciones de trabajo, se ha reducido considerablemente debido al mejoramiento y avance de la industria metalúrgica, que proporciona fundiciones al cromo que resisten a las condiciones de temperatura y de corrosión en que dichos mecanismos deben trabajar.

Para la tostación de piritas se prefieren tostadores a lecho fluido porque se consideran superiores a otros tipos de equipos en la tecnología de procesos, las tasas de rendimiento y la economía. En la tostación de piritas se obtiene óxido de hierro y energía. Alrededor de media tonelada de pirita permite producir una tonelada de ácido sulfúrico. La tostación con aire hace que el porcentaje de  $\text{SO}_2$  en los gases sea del 6 al 14%. De hecho, aún para el mismo proceso, el porcentaje de  $\text{SO}_2$  en los gases de combustión varía debido a que el material de partida no siempre tiene la misma composición. Los gases son tratados en 3 - 4 etapas de purificación mediante ciclones, filtros, torres lavadoras o precipitadores electrostáticos. Antes de entrar al proceso de conversión, el gas limpio se seca y diluye con aire seco para llevar su concentración al 6 - 10%, concentración que se adecua de acuerdo con la temperatura de trabajo.

Otros sulfuros metálicos producen  $\text{SO}_2$  por tostación.

#### **4.7. b1. Purificación de los gases conteniendo $\text{SO}_2$ provenientes de procesos metalúrgicos**

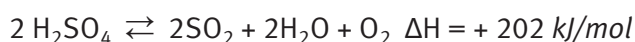
Ante de entrar en el proceso de contacto, los gases que contienen  $\text{SO}_2$  provenientes de todos los procesos metalúrgicos deben ser purificados para eliminar los siguientes componentes:

- humos o aerosoles formados por condensación de componentes metálicos volátiles, tales como Zn, Pb, Sb, Bi, Cd y sus cloruros, sulfatos y óxidos;
- sustancias gaseosas o volátiles tales como As, Se, Hg y sus compuestos;
- compuestos gaseosos de elementos no metálicos, tales como HF, HCl, CO.

A pesar de los procesos de purificación, pequeñas concentraciones de impurezas acompañan al proceso de conversión de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$ . Algunas impurezas quedan disueltas en el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formado. El CO se oxida en el proceso a  $\text{CO}_2$ . Pequeñas y variables concentraciones de impurezas acompañan al  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  que se encuentran en los gases de cola. Las regulaciones gubernamentales establecen las concentraciones máximas de contaminantes que se pueden ventear. En función de esas disposiciones, y teniendo en cuenta las fluctuaciones termodinámicas de la atmósfera inferior, las empresas productoras de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  deben aplicar los métodos apropiados para reducir las emisiones de contaminantes.

#### 4.7. c. Obtención de SO<sub>2</sub> a partir de ácido sulfúrico gastado

El ácido sulfúrico gastado en determinados procesos industriales, como ser sulfonaciones orgánicas, decapado de superficies metálicas, etc., puede utilizarse para la obtención de SO<sub>2</sub>. Para ello se lo inyecta en una corriente gaseosa de combustible o en un lecho móvil de coque o arena. Estos tratamientos se llevan a cabo a temperaturas, según el tipo de combustible usado, entre los 800 y los 1.300 °C. El ácido sulfúrico se descompone parcialmente obteniéndose entre el 2 y el 10% de dióxido de azufre. Esta reacción ocurre según:



El contenido en dióxido de azufre depende de la calidad del ácido gastado y varía con el tiempo. Generalmente, se suele adaptar un quemador de azufre líquido para compensar las disminuciones del rendimiento o para suplementar la producción de SO<sub>3</sub>.

Si la descomposición se lleva a cabo entre 800 y 1.000 °C, se logra descomponer la mayoría de las impurezas orgánicas con un mínimo de oxidación del dióxido de azufre.

Siendo la reacción endotérmica, requiere del suministro de energía desde el exterior. La energía requerida depende, fundamentalmente, de la composición del ácido gastado, aumentando con la disminución de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> en el material a tratar, y con el aumento de las concentraciones de impurezas orgánicas.

Desde el punto de vista energético, las condiciones más favorables se logran mediante la evaporación al vacío para obtener un ácido sulfúrico del 60 - 75%. Para evitar la dilución del SO<sub>2</sub> en la solución gaseosa que lo transporta, se acostumbra a precalentar a 450 °C el aire de combustión. Con esto se logra una mejor combustión de las impurezas a la vez que se evita que la concentración de SO<sub>2</sub> en los gases caiga a valores que afecten el rendimiento en las plantas de ácido sulfúrico que operan por doble contacto.

#### 4.7. d. Obtención de SO<sub>2</sub> por tostación de sulfatos metálicos

La descomposición de sulfatos metálicos se lleva a cabo en hornos rotatorios u hornos a lecho fluido a temperaturas por encima de los 700 °C. Para su logro se usan diversos materiales que actúan como combustibles y reductores: azufre elemental, piritas, coque, alquitrán, lignito, aceites minerales, etc. El porcentaje de SO<sub>2</sub> en los gases producidos dependerá del tipo de reductor empleado y varía sensiblemente con el tiempo, pero una vez limpio y seco, el porcentaje de SO<sub>2</sub> no excede del 7%. Para este proceso se emplea, generalmente, sulfato de hierro (II) que, en grandes cantidades, se obtiene como heptahidrato en los procesos de decapado de chapas de acero o como subproducto del proceso de obtención de óxido de titanio mediante la “ruta del sulfato”. El heptahidrato se calienta a 130 - 200 °C por una corriente de gases de combustión sobre un desecador a lecho fluido con lo que se obtiene FeSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. En una segunda etapa, el monohidrato se descompone a temperaturas de al-

rededor de 900 °C. Los gases obtenidos contienen alrededor del 7% v/v de  $\text{SO}_2$ . Los gases que salen del horno se enfrían a 350 - 400 °C en un recuperador de calor para luego pasar al sistema de purificación y así poder abastecer a la planta de ácido sulfúrico.

#### 4.7. e. Obtención de $\text{SO}_2$ a partir de gases que contienen compuestos de azufre

En la sección 1 - 3 hemos mencionado que, mediante la desulfuración del gas natural y el petróleo, los mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos o benzotiofenos se convierten en sulfuro de hidrógeno.

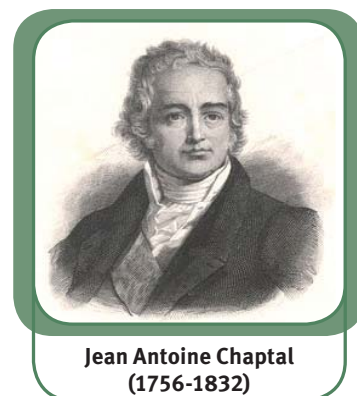
El sulfuro de hidrógeno, al igual que el sulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) y el oxisulfuro de carbono ( $\text{COS}$ ) se pueden quemar a temperaturas de 800 - 1.200 °C produciendo gases con un contenido de  $\text{SO}_2$  que puede variar entre 1,5 y 20% dependiendo del material de partida y del proceso usado.

#### 4.7. f. Otros procesos de obtención de $\text{SO}_2$

Existen otros procesos, como el proceso Wellmann -Lord, que producen gases que contienen 0,1 - 20% de  $\text{SO}_2$ . El proceso Wellman-Lord permite la obtención de  $\text{SO}_2$  mediante operaciones que se realizan en dos etapas principales.

**1) absorción:** los gases producidos en la combustión de combustibles fósiles, por ejemplo en las centrales eléctricas que emplean coque, se hacen pasar calientes a través de un prelavador donde se remueven las cenizas, el cloruro de hidrógeno, el fluoruro de hidrógeno y el  $\text{SO}_3$  que puedan estar presentes. Los gases se enfrían y envían a una torre de absorción. Desde la parte superior de la torre de absorción se pulveriza sobre los gases una solución saturada de sulfito de sodio que reacciona con el  $\text{SO}_2$  presente formando bisulfito de sodio. La solución concentrada se recoge y pasa a un sistema de regeneración del sulfito.

**2) regeneración:** el bisulfito de sodio se trata con vapor para liberar el sulfito que se recicla a la torre de absorción de los gases de combustión. El  $\text{SO}_2$  remanente se licua o se envía para la planta de ácido sulfúrico o se reduce a azufre elemental. Este sistema ofrece varias ventajas sobre los sistemas alternativos, la principal es que el absorbente se regenera durante el proceso y se recicla continuamente.



Jean Antoine Chaptal  
(1756-1832)

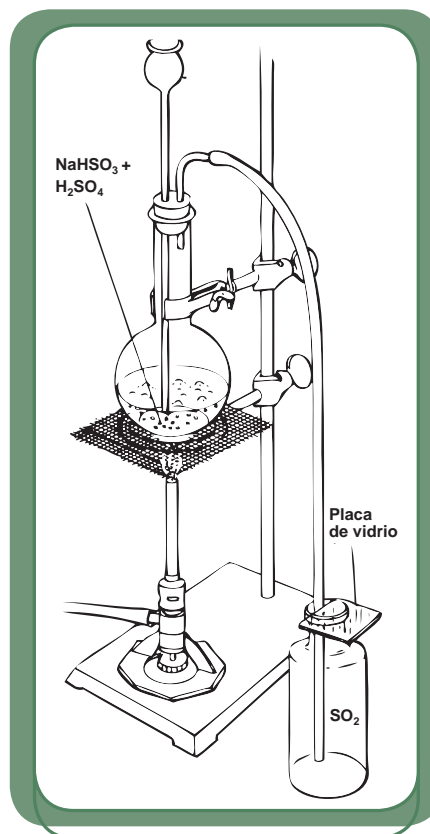
#### Actividad 2

Preparación y propiedades del dióxido de azufre.

Mediante estas actividades se preparará uno de los compuestos de azufre más comunes y se ensayarán sus propiedades.

**Materiales:**

1 balón de 500 ml con un tapón que tenga 2 perforaciones;  
1 tubo de seguridad;  
1 tubo acodado.  
1 manguera de plástico o de goma;  
1 soporte universal;  
1 agarradera con nuez;  
1 agarradera con aro metálico;  
1 varilla de agitación;  
1 tela metálica;  
1 mechero;  
7 frascos colectores de gas;  
7 placas de vidrio;  
2 vasos de precipitados de 50 ml;  
4 tubos de ensayos tipo Pyrex;  
1 cristizador;  
bisulfito de sodio en polvo;  
permanganato de potasio;  
ácido sulfúrico diluido (1:3);  
ácido clorhídrico diluido (1:3);  
solución 1N de  $\text{BaCl}_2$ ;  
solución de peróxido de hidrógeno al 3% m/m;  
papel de tornasol azul;  
astillas de madera.

**Desarrollo:**

1. Arme el aparato como se muestra en la figura. En el balón introduzca unos 15 g de  $\text{NaHSO}_3$ . Tenga preparados 4 frascos colectores para recoger el gas que se desprenda y uno lleno hasta la mitad con agua. Agregue unos 30 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido (1:3) y caliente la mezcla con llama baja. Inserte la manguera en el primer frasco y recoja por desalojo de aire el gas que se desprende. Coloque una tira húmeda de papel de tornasol 1 cm por encima de la boca del frasco. Cuando el papel de tornasol cambia de color, considere que el frasco está lleno con el gas producido. Cúbralo con la placa de vidrio y repita el procedimiento con el segundo frasco. Cuando los 4 frascos están llenos, haga burbujear el gas que se desprende en el frasco que contiene agua. Deje que burbujee durante 2 minutos. Tape el frasco y apague el mechero.
2. En uno de los frascos que contiene gas, introduzca una astilla con un punto de ignición.
3. Invierta otro de los frascos con gas en un cristizador conteniendo agua, retire la placa

de vidrio y observe los resultados durante unos 3 minutos.

**4.** Agregue unos 10 ml de agua a otro frasco que contiene el gas. Con la palma de la mano, tape firmemente la boca del frasco y agite vigorosamente. Moje la varilla de agitación en el líquido y con el extremo húmedo toque una tira de papel de tornasol azul.

**5.** Llene un frasco lavador con agua hasta  $\frac{1}{3}$  de su capacidad, disuelva en él un cristal de  $\text{KMnO}_4$ . Invierta sobre este frasco un frasco con el gas desprendido del productor. Retire la placa de vidrio y observe los cambios durante 3 minutos.

**6.** Coloque en un tubo de ensayos la mitad del líquido obtenido en el punto 4. Agregue 1 ml de solución de  $\text{BaCl}_2$  1N. Observe los resultados. Luego agregue al tubo de ensayos 3 ml de solución de  $\text{HCl}$  (1:3) agite y registre los cambios que observe.



**7.** Coloque en un tubo de ensayos la otra mitad del líquido obtenido en el punto 4. Agregue 5 ml de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% m/m. Con la palma de la mano verifique si hay producción de calor. Luego adicione 1 ml de solución de  $\text{BaCl}_2$  1N. y 3 ml de solución de  $\text{HCl}$  (1:3) agite y registre los cambios que observe.

Escriba las ecuaciones correspondientes al proceso de producción del dióxido de azufre. Describa las propiedades observadas.

Escriba la ecuación correspondiente a la reacción del  $\text{SO}_2$  con el  $\text{KMnO}_4$  en medio acuoso.

Escriba la ecuación correspondiente a la reacción del  $\text{SO}_2$  con solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 4.8. Ácido sulfúrico

El origen del ácido sulfúrico se desconoce, pero se menciona en algunos textos alquímicos del siglo X. Valentinus describió por primera vez su preparación, quemando azufre con salitre, en el siglo XV.

El trióxido de azufre (a veces llamado anhídrido sulfúrico) fue aislado por Bussy en 1824; se presenta en forma de cristales transparentes y sedosos que funden a  $17^\circ\text{C}$ ; hierve a  $45^\circ\text{C}$ . El calor lo disocia en oxígeno y dióxido de azufre. Con agua se combina para formar ácido sulfúrico. Industrialmente se obtiene por oxidación catalítica del dióxido de azufre, y constituye una fase intermedia de la fabricación del ácido sulfúrico. En el laboratorio puede obtenerse destilando piro sulfato de sodio.

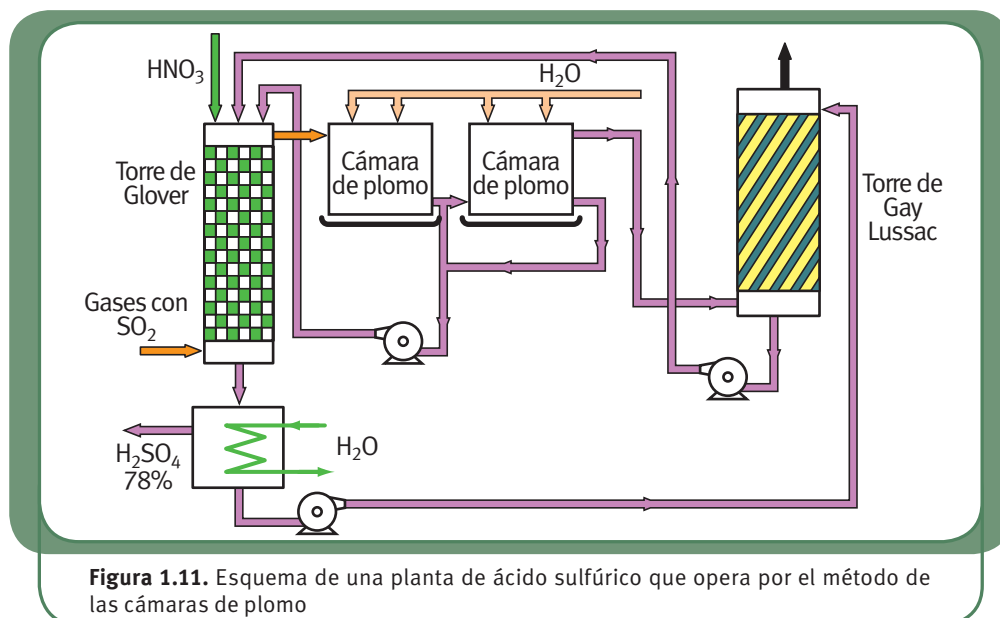
En el siglo XVIII el ácido sulfúrico comenzó a utilizarse en la fabricación de diversos pro-



ductos, por lo cual, el químico francés Jean Antoine Chaptal comprendió la necesidad de producirlo a gran escala y estableció la primera fábrica comercial de ácido sulfúrico en Montpellier, Francia.

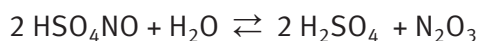
En 1746, John Roebuck (1718 - 1794) de Birmingham, Inglaterra, introdujo el proceso de obtener ácido sulfúrico en una cámara de plomo de planta cuadrada de 1,8 m de lado. Años después, en 1793, *Clement y Desormes* demostraron que la oxidación de  $\text{SO}_2$  que lo convierte en  $\text{SO}_3$  se realiza por la acción del oxígeno, y que los óxidos de nitrógeno no desempeñan en ella más que un papel de intermediario. En 1830, *Gay-Lussac* enseñó la manera de recuperar los óxidos de nitrógeno que se desprenden en la fabricación de sulfúrico en las cámaras de plomo, por simple absorción de estos gases por el ácido sulfúrico; pero, este método de gran importancia, y que dio lugar a la construcción de las torres de *Gay-Lussac*, no halló una aplicación general hasta treinta años más tarde, cuando en 1860 construyó *Glover* la primera de las torres que llevan su nombre, con cuya invención la fabricación de ácido sulfúrico adquirió las características de un proceso cíclico. En la figura 1.11 se esquematiza el proceso de obtención de ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo.

Los gases que contienen  $\text{SO}_2$  y aire provenientes de la tostación de piritas, combustión de azufre o otras fuentes, se hacían ingresar a la torre de Glover, llena de ladrillos o tejas resistentes a los ácidos. En esta torre, los gases calientes, a unos  $400^\circ\text{C}$ , reciben una lluvia fina de ácido nítrico, ácido sulfúrico diluido proveniente de las cámaras de plomo y una mezcla llamada antiguamente “nitrosa” (ácido sulfúrico concentrado con óxidos de nitrógeno disueltos en forma de ácido nitrosilsulfúrico,  $\text{SO}_3(\text{OH})(\text{ONO})$ , procedente de la base de la torre de Gay-Lussac. Entre las reacciones propuestas para explicar este proceso se encuentran:

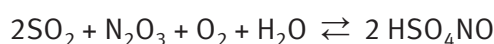


**Figura 1.11.** Esquema de una planta de ácido sulfúrico que opera por el método de las cámaras de plomo

1. El agua del ácido diluido que proviene de las cámaras de plomo hidroliza el ácido nitrosilsulfúrico liberando los óxidos de nitrógeno (que representamos globalmente por  $\text{N}_2\text{O}_3$ ), por ejemplo:



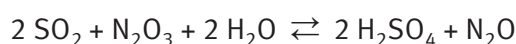
2. El ácido sulfúrico diluido se concentra debido a la alta temperatura que se verifica en la torre de Glover.
3. El dióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno, el aire y el vapor de agua que salen de la torre de Glover a 90 - 100 °C ingresan a las cámaras revestidas interiormente de plomo donde reaccionan para formar ácido nitrosilsulfúrico. Esta reacción es exotérmica y genera un gradiente de temperaturas con los valores más altos en el centro de cada cámara.



Parte del ácido nitrosilsulfúrico se hidroliza en contacto con las paredes más frías por acción del exceso de agua que cae como fina lluvia desde lo alto de la cámara. Si no hay suficiente cantidad de agua, el ácido nitrosilsulfúrico se deposita como cristales blancos llamados “cristales de cámara”.

Los procesos de formación e hidrólisis del ácido nitrosilsulfúrico, continúan produciéndose en las cámaras de plomo (en el esquema de la figura se han representado solamente dos cámaras por razones de espacio) hasta que en la última cámara se haya agotado el dióxido de azufre. El ácido sulfúrico diluido, que se deposita en el fondo de las cámaras, es bombeado a la torre de Glover.

Los óxidos de nitrógeno, conjuntamente con el nitrógeno provenientes del aire que ingresó al proceso, pasan a la torre de Gay-Lussac que está revestida interiormente con plomo y rellena con material resistente a los ácidos. Desde la parte superior de esta torre cae una fina lluvia de ácido sulfúrico concentrado que proviene de la torre de Glover. Este ácido disuelve los óxidos de nitrógeno formando la “nitrosa” que es bombeada a la parte superior de la torre de Glover. El nitrógeno y una pequeña concentración de óxidos de nitrógeno escapan por la chimenea. Además de los óxidos de nitrógeno que escapan por la chimenea, una pequeña proporción es reducida por el  $\text{SO}_2$  y se transforma en óxido nitroso que carece de acción catalítica.



Para compensar estas pérdidas, se agrega ácido nítrico por la parte superior de la torre de Glover. El calor de los gases de entrada vaporiza el ácido nítrico que, al reaccionar con el  $\text{SO}_2$  entrante, produce ácido sulfúrico y los óxidos de nitrógeno que tienen actividad catalítica.



El ácido sulfúrico que sale por la parte inferior de la torre de Glover tiene una concentración del 60 - 65% y se concentra por evaporación para dar un ácido de hasta el 78%. Una parte

de este ácido concentrado se bombea hacia lo alto de la torre de Gay-Lussac.

En 1831, Peregrine Phillips obtuvo, en Inglaterra, una patente para oxidar el  $\text{SO}_2$ , convirtiéndolo en  $\text{SO}_3$  mediante un exceso de aire y en presencia de platino finamente dividido. La patente incluía las características esenciales del proceso de contacto moderno, pero tuvieron que pasar sesenta años antes de que se llegase a la fabricación en gran escala del ácido sulfúrico catalizado por el platino. El desarrollo de la industria de colorantes provocó una demanda creciente de ácidos concentrados para la manufactura de la alizarina y de otros materiales orgánicos colorantes, lo que motivó que una legión de investigadores, ingleses, franceses y alemanes, así como algunos industriales, intentaran resolver los problemas técnicos del proceso. Para oxidar el  $\text{SO}_2$ , Clemens Winkler empleó como catalizador el asbesto platinado. En 1887, Schröder, Hänisch y Grillo emplearon platino finamente dividido. Al igual que Winkler, sólo obtenían rendimientos de 60 - 90% del teórico, manipulando los gases finales en un sistema de cámaras de plomo que unían a su fabricación de óleum. En 1889 se demostró que un exceso de oxígeno en la mezcla gaseosa para el proceso de contacto es ventajoso, pero fue recién en 1901, que R. Kniestch, trabajando en la BASF, aclaró las condiciones quimicofísicas precisas que regulan en el método de contacto. Trabajando con gases de tostación de piritas sumamente puros, libres de nieblas ácidas y de compuestos de arsénico, consiguió rendimientos satisfactorios del 97% del teórico y hasta mayores. Independientemente de la BASF, la fábrica de productos químicos Tentelew, de San Petersburgo, desarrolló un método satisfactorio para obtener óleum a partir de los gases de tostación por el método de catálisis. Filtraban los gases a través de coque seco y después los trataban con una disolución de sulfito sódico. En los años siguientes consiguieron construir aparatos para los procesos de purificación y de contacto, que dieron buenos resultados. El catalizador empleado fue el platino, en forma de asbesto platinado, negro de platino, etc. Hasta la década de 1930, el platino, en distintas formas, fue el único catalizador empleado para la fabricación de ácido sulfúrico. Si bien el platino es un material de elevado precio, demasiado sensible al envenenamiento por los halógenos o por el arsénico y sólo es activo como catalizador a elevada temperatura, presenta como enorme ventaja permitir la obtención de rendimientos del 98 - 99,5%. Esto hizo desaparecer el proceso de las cámaras de plomo, en el que sólo se puede producir ácido de una concentración del 78%, por lo que todas las plantas nuevas de ácido sulfúrico utilizan el proceso de contacto.

A partir de 1930, el platino comenzó a ser sustituido por masas de contacto conteniendo vanadio, que resisten mejor a los venenos y superan a las masas de catálisis platinadas en duración activa, en la facilidad de su preparación y de regeneración. Los catalizadores a base de vanadio fueron desplazando poco a poco al platino en las instalaciones de contacto.

El método tradicional de las “cámaras de plomo” antes descripto ha caído completamente en desuso, pero se ha desarrollado una variante del mismo llamado MLCP (Modified Lead Chamber Process) que se emplea cuando la concentración del  $\text{SO}_2$  es muy baja (menor que 0,6%).

El factor principal en la elección del método de producción de ácido sulfúrico es la concentración de  $\text{SO}_2$  que ingresa al proceso. Para concentraciones de  $\text{SO}_2$  superiores al 3% en

volumen, se desarrollan plantas que operan por contacto simple, por contacto doble o por contacto húmedo. Si la concentración de  $\text{SO}_2$  es menor que el 3%, en volumen, como puede ocurrir con gases de cola, se emplean procesos MLCP, procesos que operan con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con carbón activado, etc.

<b>Fórmula de la sustancia gaseosa</b>	$\text{SO}_3$
<b>Nº CAS (*)</b>	007446-11-9
<b>Masa molecular promedio</b>	80,0582
<b>Forma estable a temperatura ambiente</b>	Líquida
<b>Color</b>	Incoloro
<b>Densidad (a 0 °C y 1 bar)</b>	1,9224 g cm <sup>-3</sup>
<b>Punto de fusión</b>	16,8 °C
<b>Punto de ebullición</b>	44,7 °C
<b>Temperatura crítica</b>	218,3 °C
<b>Presión crítica</b>	83,3 atm
<b>Volumen molar crítico</b>	126,5 cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
<b>Calor molar de vaporización</b>	2.270,5 J/mol
<b>Calor estándar de formación (I)</b>	-441,04 kJ/mol
<b>Entropía estándar de formación (I)</b>	113,8 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
<b>Capacidad calorífica molar media a p = cte (50-150 °C)</b>	50,8 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
<b>Coefficiente medio de dilatación a p = cte (50-100 °C)</b>	0,003976 °C <sup>-1</sup>
<b>CMP(**)</b>	3 mg/m <sup>2</sup>

| **Tabla 1.4.** Algunas propiedades del trióxido de azufre

\* Número que identifica al producto en Chemical Abstracts Service

\*\* Concentración máxima permisible en el aire para una jornada de 8 horas

## 4.9. Propiedades del ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico, Número CAS: 7664-93-9, ( $M = 98,0734$ ) es un líquido oleoso, incoloro, transparente e inodoro. El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  químicamente puro, es decir, al 100%, tiene una densidad de 1,8454; funde a 10 °C y hierve con pérdida de  $\text{SO}_3$  hasta que, formado un ácido de 98,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , destila a la temperatura de 330 °C de un modo constante y a dicha concentración. A la temperatura de ebullición se observa ya en el ácido sulfúrico gaseoso una disociación en  $\text{SO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Calentando los vapores de ácido sulfúrico por encima de 130 °C se produce una disociación del  $\text{SO}_3$  según el equilibrio:  $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ . Al diluir con agua el ácido

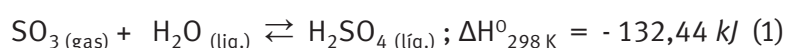
sulfúrico se obtienen ácidos diluidos cuya concentración, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se puede deducir por su peso específico, o su grado Baumé. El ácido sulfúrico forma numerosos hidratos, que mostramos en la Tabla 1.5.

Denominación Industrial (ref. a $\text{SO}_3$ )	Denominación científica (ref. a $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Fórmula	$\text{H}_2\text{SO}_4$ %	Punto de fusión en °C
<b>Monohidrato</b>	Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	100	10,5
<b>Dihidrato</b>	Ácido sulfúrico monohidrato	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84,48	+8,62
<b>Trihidrato</b>	Ácido sulfúrico dihidrato	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	73,13	- 70
<b>Pentahidrato</b>	Ácido sulfúrico tetrahidrato	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	57,67	- 25

**Tabla 1.5.** Hidratos del ácido sulfúrico

El comercio con el ácido sulfúrico se realiza según su contenido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y el del óleum según su contenido en  $\text{SO}_3$  libre. En el lenguaje corriente en las fábricas de ácido sulfúrico se denomina “ácido de cámaras” al ácido sulfúrico cuya concentración está comprendida entre 50 y 55 °Bé, o sea, con un contenido que oscila entre 62,5 y 70,5% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; «ácido Glover» es el ácido de 60 °Bé, o sea un ácido con 78%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; “ácido sulfúrico concentrado” es el ácido de 65 ° - 66 °Bé con una riqueza de 92 - 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y «monohidrato» al ácido con 98 - 100% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

El calor de reacción asociado a la obtención de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a partir de  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  es considerable:



Al mezclar el ácido con agua se originan los calores de dilución (calor de hidratación) que recoge la tabla 1.6, y que pueden ser referidos a la producción de ácido sulfúrico y a la concentración de ácido sulfúrico acuoso como calores de deshidratación.

Mol $\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H \text{ (kJ)}$	Mol $\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H \text{ (kJ)}$
1	26,242	49	69,772
2	39,179	99	70,500
3	46,476	199	71,362
5	54,735	499	72,400
9	62,509	799	73,772
19	67,986	1.599	74,676

**Tabla 1.6.** Calores de hidratación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al ser diluido con X moles de  $\text{H}_2\text{O}$

Las etapas fundamentales en la producción de ácido sulfúrico son tres:

- Producción de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>).
- Conversión de SO<sub>2</sub> en trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>).
- Absorción del SO<sub>3</sub>.

Las plantas más modernas desarrollan los procesos que se esquematizan en la Tabla 1.7

Proceso	SO <sub>2</sub> en el gas de entrada (% v/v)	Tasa de conversión promedio (%)	Emisión de SO <sub>3</sub> [2]
Contacto simple	6 - 10 3 - 6	98,5 [4] 97,5 - 98,5	0,4 kg/ton [5]
Contacto doble	6 - 12	99,6 [1]	0,1 kg/ton [5]
Contacto húmedo	0,05 - 7	98,0	< 10 ppp (v/v)
Basados en NOx	0,05 - 8	≈ 100 [3]	n.d.
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		> 99,0	≈ 0

[1] por combustión de azufre.

[2] SO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> expresados como SO<sub>3</sub>.

[3] Posible emisión de NOx.

[4] En plantas con cierta antigüedad la tasa de conversión es del 98,0%.

[5] Por tonelada de ácido producido.

**Tabla 1.7.** Métodos de obtención de ácido sulfúrico según el porcentaje de SO<sub>2</sub> en los gases de entrada.  
Fuente: European Fertilizer Manufacturer Association (EFMA). BAT Reference Document on the Production of Sulphuric Acid. July 1999

La conversión de SO<sub>2</sub> es un proceso fuertemente exotérmico:



Reacción que va acompañada de una disminución de volumen. Si bien la constante de equilibrio es independiente de la presión, un aumento de la presión de trabajo desplazaría la posición de equilibrio del sistema incrementando las concentraciones de SO<sub>3</sub>. Pero el carácter corrosivo, tanto del SO<sub>2</sub> como del SO<sub>3</sub> hace inviable el uso de compresores convencionales, por lo que se requieren compresores especiales, además de otras modificaciones en el diseño de la planta. Por ejemplo, los volúmenes de los reactores son menores pero sus paredes son de mucho mayor espesor. No son muchas las plantas que operan bajo presión. Una de ellas está instalada en Francia desde 1972 y produce 550 - 575 toneladas diarias de ácido sulfúrico por el sistema de doble contacto trabajando con una presión máxima de 5 bar.

La concentración de SO<sub>2</sub> que dará lugar a la conversión está siempre limitada por el material de partida (por ejemplo, de las piritas que se someten a tostación) por lo que la única sustancia cuya concentración se puede aumentar para desplazar la posición de equilibrio hacia una mayor formación de SO<sub>3</sub> es el oxígeno. Si bien se trabaja con un exceso de oxígeno,

ese exceso no puede ser exagerado, ya que el oxígeno del aire va acompañado de un gran volumen de nitrógeno, y si se diluye la concentración de  $\text{SO}_2$  por debajo de ciertos límites, el proceso se torna antieconómico.

Por lo que hemos expuesto, la única variable que permitiría un aumento en el rendimiento de la conversión sin mayor incidencia en los costos de instalación sería la temperatura.

Las dependencias de las capacidades caloríficas molares estándares con la temperatura a 1 bar de presión se pueden obtener mediante la ecuación empírica:

$$C_p^0 = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + \frac{E}{t^2}$$

en la que la temperatura  $t$  es la temperatura absoluta dividido 1.000 y  $C_p^0$  se expresa en  $\text{J/mol K}$ .

Los valores de los coeficientes para las sustancias actuantes y el nitrógeno (presente en el aire de combustión) son:

Sustancia	A	B	C	D	E
$\text{O}_2$	29,659000	6.137,261	-1.186,521	0,095750	-0,219663
$\text{N}_2$	26,092000	8,218801	-1,976141	0,159274	0,044434
$\text{SO}_2$	21,43049	74,35094	-57,75217	16,35534	0,086731
$\text{SO}_3$	24,02503	119,4607	-94,38686	26,96237	-0,117517

Fuente: Chase, M.W., Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, **Monograph 9**, 1998, 1-1951

Los valores de las constantes A, B, C, D y E son aplicables en el intervalo comprendido entre 298 y 1.200 K y permiten calcular la capacidad calorífica del sistema a cualquier temperatura de ese intervalo. La dependencia del calor de reacción con la temperatura a presión constante viene dada por la ecuación de Kirchhoff.

$$\left( \frac{\partial \Delta H^0}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p^0$$

donde

$$\Delta C_p^0 = \Delta A + \Delta Bt + \Delta Ct^2 + \Delta Dt^3 + \frac{\Delta E}{t^2}$$

siendo

$$\Delta A = \sum_i (n_i A_i)_{\text{Productos}} - \sum_i (n_i A_i)_{\text{Reactantes}}$$

$$\Delta B = \sum_i (n_i B_i)_{\text{Productos}} - \sum_i (n_i B_i)_{\text{Reactantes}}$$

...

y  $n_i$  los respectivos coeficientes estequiométricos de la reacción.

De esta manera, se puede calcular el valor del calor de reacción a cualquier temperatura en



el intervalo 298 - 1.200 K y a la presión de 1 bar.

Ya mencionamos que la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura viene dada por la ecuación de van't Hoff

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Nótese que si la reacción es exotérmica, la constante de equilibrio disminuye con la temperatura. Por lo que siendo la conversión del  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  exotérmica, para obtener un mejor rendimiento convendría trabajar a temperaturas bajas. Sin embargo, a bajas temperaturas la velocidad de la conversión es muy lenta, por lo que se requiere el empleo de catalizadores. Los catalizadores hasta ahora empleados, tanto el platino como el pentóxido de vanadio, puros o promovidos, necesitan que la temperatura supere los 400 °C para que la velocidad de reacción sea económicamente aceptable.

Entonces, resulta que la temperatura óptima de reacción surge de un compromiso entre dos efectos contrapuestos: el aumento de temperatura que favorece la velocidad de reacción y una disminución de la temperatura que favorece el rendimiento en  $\text{SO}_3$ .

Generalmente, la conversión del  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  se expresa mediante la relación:

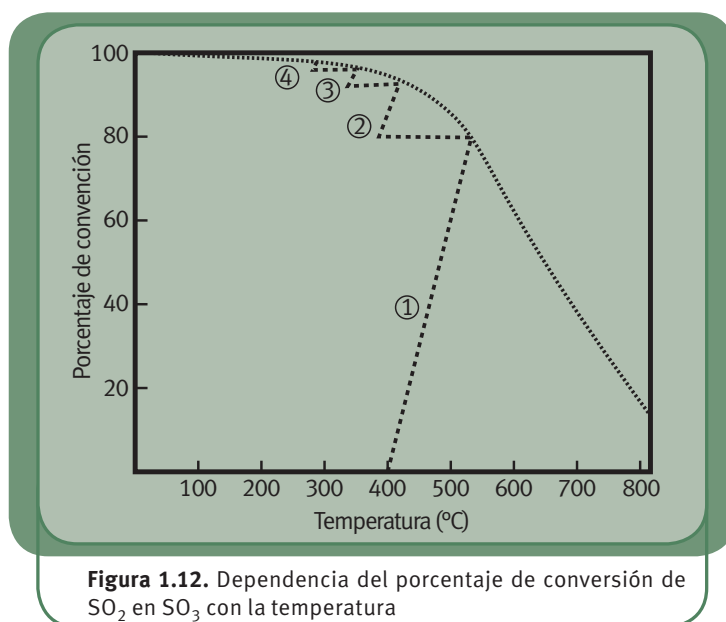
$$\frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_3] + [\text{SO}_2]} 100$$

aunque también se lo suele expresar de una manera equivalente como:

$$\frac{\text{SO}_2 (\text{ENTRADA}) - \text{SO}_2 (\text{SALIDA})}{\text{SO}_3} 100$$

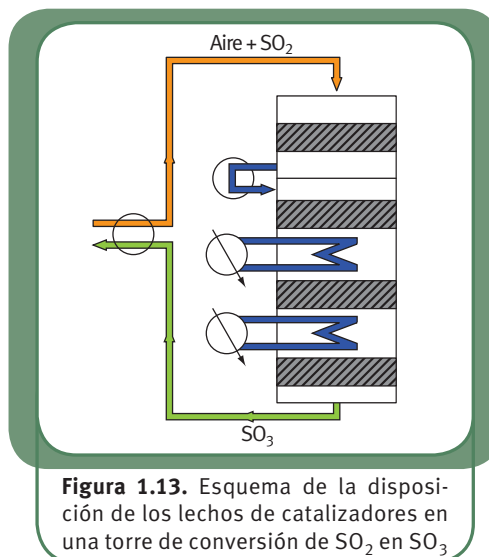
Debido a la caída de la constante de equilibrio con la temperatura, el porcentaje de conversión también disminuye con la temperatura siguiendo una curva como la que expresa la figura 1.12.

El mayor rendimiento compatible con la mejor velocidad de reacción debería obtenerse mediante una conversión isotérmica, lo cual implica absorber, a medida que se produce, el calor liberado en la oxidación. En la figura 1.12, esa isoterma estaría representada por una recta paralela al eje de ordenadas que intercepta al eje de abscisas en la temperatura óptima. Sin embargo, como la catálisis es heterogénea, es imposible ab-



**Figura 1.12.** Dependencia del porcentaje de conversión de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  con la temperatura

sorber el calor de los gases y del catalizador con la misma velocidad, por lo que los procesos industriales operan de modo casi adiabático, en el que los tiempos de contacto de los gases con las masas de catalizador son pequeños, enfriándose en etapas sucesivas a medida que los gases pasan de un estrato con catalizador a otro. Supongamos que el convertidor consta de 4 pisos con masas de catalizador como se representa en el esquema de la figura 1.13. En la primera etapa la temperatura es elevada, lo que implica una conversión rápida pero de bajo rendimiento (línea punteada N° 1 del diagrama de la figura 1.12). En cada una de las siguientes, va aumentando el porcentaje de conversión aunque la velocidad de reacción va disminuyendo. El calor generado en cada etapa se puede aprovechar mediante intercambiadores apropiados.



**Figura 1.13.** Esquema de la disposición de los lechos de catalizadores en una torre de conversión de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$

## 4.10. Catalizadores

El primer catalizador empleado para la conversión del  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  fue el platino dispuesto sobre un soporte de amianto, gel de sílice o sulfato de magnesio. A mediados de la década de 1940, el platino, metal de muy alto precio, comenzó a ser sustituido por óxido de vanadio  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Hoy en día, si bien estos catalizadores se siguen llamando “de pentóxido de vanadio”, en ellos el vanadio no se encuentra como óxido sino como una mezcla de sulfatos complejos de vanadio y otros metales. Los catalizadores de vanadio están soportados sobre tierra de diatomeas, cristobalita (sílice cristalina) y/o cuarzo, y están promovidos con sulfatos de metales alcalinos como el potasio y el cesio. El sulfato de cesio disminuye la temperatura de fusión de la masa catalizadora permitiendo que la torre de conversión opere a temperaturas más bajas. Así, por ejemplo, los límites de temperaturas inferiores para la actividad de los catalizadores convencionales son de 410 - 430 °C, mientras que para los que contienen sulfato de cesio son de 380 - 390 °C. Los límites superiores son de 600 - 650 °C. Por encima de estas temperaturas, la actividad catalítica puede cesar permanentemente debido a una drástica reducción de sus superficies específicas.

Las composiciones de las mezclas catalíticas y sus formas dependen de la etapa de conversión que catalizan. Se expenden como gránulos cilíndricos, anillos de distintos diámetros, anillos estrellados o como pellets de distintas dimensiones. La imagen de la figura 1.14 muestra uno de los tantos catalizadores de vanadio de Enviro-Chem® de Monsanto.

La utilidad promedio de un catalizador de vanadio promovido es del orden de los 10 años. Esta utilidad está condicionada por las pérdidas del catalizador, debido a que periódicamente debe ser cribado para remover el polvo que se arrastra en el proceso.

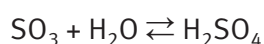
Tanto la tierra de diatomeas como la cristobalita empleadas en los catalizadores de vanadio son cancerígenos, por lo que se han establecido estrictas normas de seguridad para su manipuleo.



**Figura 1.14.** Catalizadores de vanadio de Enviro-Chem® de Monsanto

#### 4.11. El problema de las nieblas

Si bien la reacción del trióxido de azufre con el agua es fuertemente exotérmica, su velocidad de reacción es muy lenta. Eso hace que la reacción

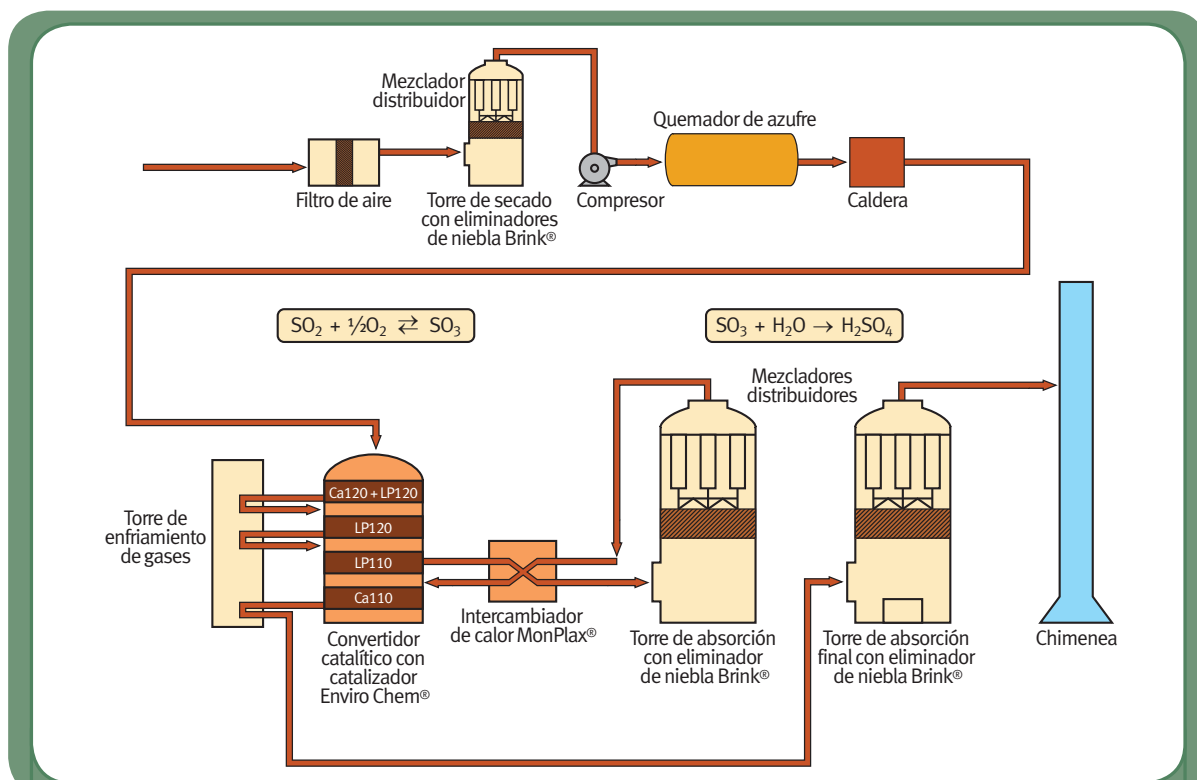


no se efectúe en forma directa, sino que el agua lo suministra el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  del 98%. La experiencia ha demostrado que esta es la concentración de ácido ideal, tanto para evitar la formación de nieblas de ácido sulfúrico, cuando su concentración es menor que el 98%, como la pérdida de  $\text{SO}_3$  con los gases de chimenea si la concentración es mayor. Debido a las altas temperaturas que se desarrollan en diversas etapas del proceso se genera vapor de agua. El contacto del  $\text{SO}_3$  con el vapor de agua forma una niebla cuyas partículas tienen diámetros menores a un micrón. Ese tamaño es tan pequeño que las nieblas son difíciles de transformar en líquido. Por ello, en todos los procesos se incluyen dispositivos tendientes a provocar su coalescencia.

#### 4.12. Obtención de ácido sulfúrico mediante procesos de contacto simple

En la actualidad, los procesos de contacto que no incluyen una absorción intermedia se emplean únicamente en plantas nuevas que procesan gases con contenidos de  $\text{SO}_2$  que varían continuamente dentro de un rango relativamente amplio. En estos procesos, los gases que contienen  $\text{SO}_2$  y que han sido cuidadosamente limpiados y secados se oxidan a trióxido de azufre en presencia de catalizadores conteniendo álcalis y óxidos de vanadio. El  $\text{SO}_3$ , así producido, se absorbe en ácido sulfúrico concentrado en torres de absorción y se combina con el agua existente en el ácido absorbente. En algunas plantas, antes de entrar a la torre de absorción con ácido sulfúrico, el  $\text{SO}_3$  se hace pasar por un absorbedor conteniendo óleum. El ácido absorbente se mantiene a una concentración aproximada del 98% en peso mediante la adición de agua o de ácido diluido.

El proceso de contacto simple se usa generalmente con un contenido de  $\text{SO}_2$  en los gases de entrada del 3 al 10% en volumen. En las plantas nuevas, el promedio diario de eficiencia de conversión es de alrededor del 98,5% y mediante la implementación de algunas mejoras, y el uso de catalizadores activados con cesio (como sulfato), puede alcanzar el 99,1%. En las plantas con cierta antigüedad, la eficiencia de conversión raramente supera el 98,0% si bien en algunos casos se han informado conversiones del 98,5%.



**Figura 1.15.** Esquema de la obtención de ácido sulfúrico por el método de contacto simple de Enviro Chem® de Monsanto

Los eliminadores de niebla Brink® son mallas de fibra de vidrio dispuestas en forma de bobinas cilíndricas que pueden atrapar partículas de niebla de hasta 0,3 micrones de diámetro.

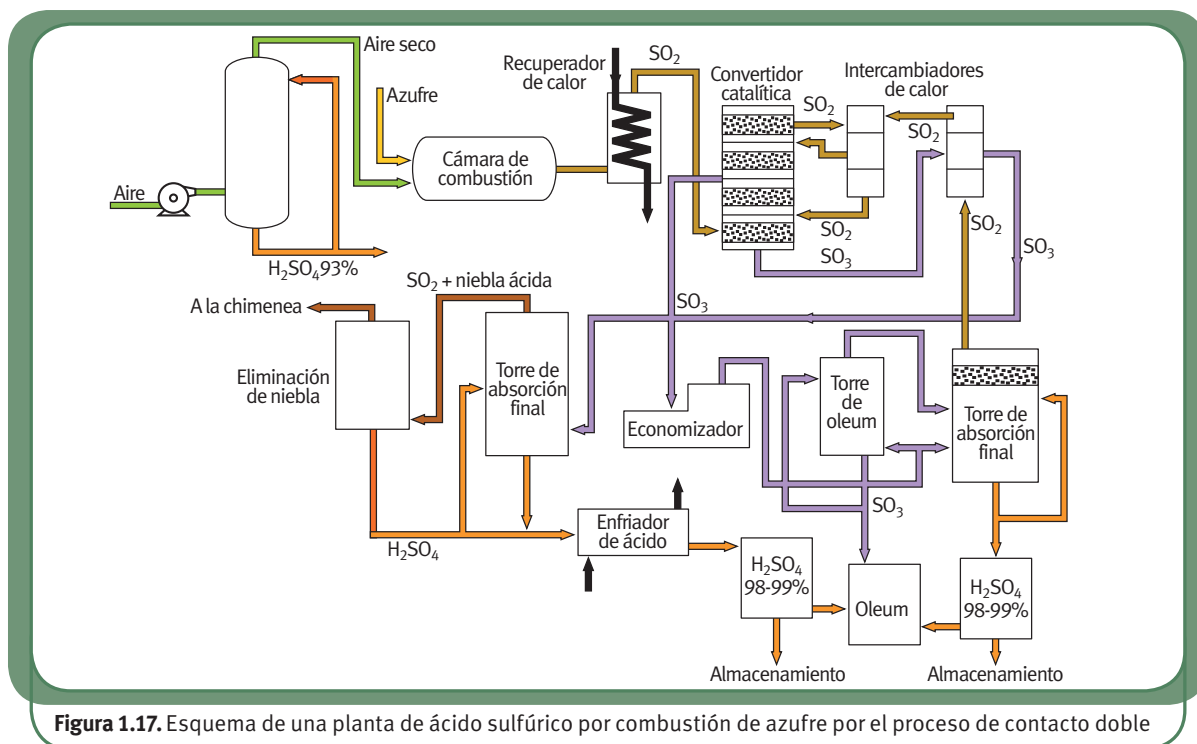
#### 4.13. Obtención de ácido sulfúrico mediante procesos de contacto doble

La figura 1.17 muestra un diagrama esquemático de una planta que obtiene ácido sulfúrico a partir de azufre que opera por el método de contacto con doble absorción. El azufre elemental, calentado hasta fundir, es filtrado para separar las cenizas y es pulverizado bajo presión en una cámara de combustión. El azufre se quema en esta cámara con aire limpio que ha sido secado haciéndolo pasar por ácido sulfúrico 93 - 99%. Los gases que salen de la cámara de combustión se enfrían al pasar por un recuperador de calor e ingresan a una torre de conversión que contiene el catalizador (pentóxido de vanadio). Usualmente, el 95 - 98% del dióxido de azufre de la cámara de combustión se convierte en trióxido de azufre, proceso que, al ser exotérmico, libera una considerable cantidad de calor. El convertidor tiene adosados intercambiadores de calor que, al disminuir la temperatura, favorecen la conversión del  $\text{SO}_2$  desplazando la posición de equilibrio hacia la formación de  $\text{SO}_3$  (regla de Le Chatelier - Braun). Los gases que salen de los intercambiadores de calor conteniendo  $\text{SO}_3$  y  $\text{SO}_2$  son enviados a una torre de absorción donde, en contacto con el agua del ácido sulfúrico, el  $\text{SO}_3$  se convierte en ácido. El calor liberado en esta etapa se aprovecha haciendo pasar



**Figura 1.16.** Eliminador de nieblas Brink

el ácido a través de un enfriador. De esta torre de absorción se puede obtener un ácido de 98 - 99% que se puede almacenar o convertir en óleum por el agregado de  $\text{SO}_3$ . Por la parte superior de esta torre sale el  $\text{SO}_2$  y una niebla ácida. Esta última se retiene como líquido haciéndola pasar por un precipitador electrostático. Los gases que salen del eliminador de niebla se hacen pasar por un sistema para la reducción de emisiones y escapan finalmente por la chimenea.



**Figura 1.17.** Esquema de una planta de ácido sulfúrico por combustión de azufre por el proceso de contacto doble

El trióxido de azufre que sale del convertidor catalítico se enfría en un economizador que permite la generación de vapor. Luego ingresa a una torre de absorción en la que una fina lluvia de ácido sulfúrico diluido, que cae desde la parte superior, lo transforma en ácido sulfúrico concentrado. El  $\text{SO}_2$  que puede acompañar al  $\text{SO}_3$  sale por la parte superior de esta torre de absorción y se recircula al convertidor catalítico.

La eficiencia de la absorción depende de:

- La concentración del ácido sulfúrico absorbente. La concentración mínima que se emplea es del 98%.
- La temperatura del gas entrante.
- El rango de temperaturas al que se produce la absorción. Generalmente, esta se efectúa entre 70 y 120 °C.
- La técnica de la distribución del ácido.
- La humedad que acompaña al  $\text{SO}_3$ .
- El filtro de humedad.

El material que sale del economizador contiene, además de  $\text{SO}_3$  algo de ácido sulfúrico y

$\text{SO}_2$ , por lo que se forma óleum. Antes de entrar a la torre de absorción, se lo lleva a una torre de óleum que es alimentada con ácido sulfúrico de 98% proveniente del sistema de absorción. Los gases que salen de la torre de óleum son bombeados a la columna de absorción donde se remueve el  $\text{SO}_3$  residual.

Una pequeña concentración de  $\text{SO}_3$  puede acompañar a los gases que escapan por la chimenea. Las emisiones de  $\text{SO}_3$  a la atmósfera dependen de:

- La temperatura de los gases que salen de la torre de absorción.
- La construcción y operación de la torre de absorción final.
- El dispositivo de separación de los aerosoles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- El vapor de ácido que se forma en el absorbedor.

Vimos que en las plantas que operan por contacto simple, el  $\text{SO}_3$  se absorbe en una sola etapa, mientras que en las plantas que operan por contacto doble, el  $\text{SO}_3$  se absorbe en dos etapas diferentes del proceso. Las plantas que operan por contacto doble requieren que la concentración de  $\text{SO}_2$  en los gases de entrada varíe dentro de un rango relativamente estrecho. Si bien los costos de instalación de estas plantas son mayores que los correspondientes a plantas por contacto simple de igual volumen de producción, los procesos generan una menor emisión de gases contaminantes, lo que hace que estas plantas se adecuen a las disposiciones sobre contaminación ambiental que establecen las autoridades locales.

#### 4.14. Obtención de ácido sulfúrico mediante métodos de doble contacto bajo presión

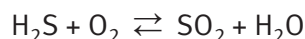
No son muchas las plantas que operan mediante el proceso de doble contacto bajo presión. Comparadas con los métodos convencionales de contacto doble presentan algunas ventajas y algunas desventajas. La principal ventaja radica en que, siendo la conversión una reacción que va acompañada de una contracción de volumen, el aumento de la presión favorece el desplazamiento de la posición de equilibrio hacia una mayor formación de  $\text{SO}_3$ . De este modo se logra una mayor eficiencia de conversión a la vez que se emplea una menor cantidad de catalizador. Se han informado eficiencias de conversión de 99,8 - 99,85%. Con eficiencias tan elevadas, los gases de cola pueden contener menos de 200 - 250 ppm (en volumen) de  $\text{SO}_2$ . Sin embargo, la combustión a presión y temperaturas elevadas (400 - 600 °C) provoca que pequeñas cantidades de los componentes del aire reaccionen entre sí, con lo que los gases de cola contienen mayor porcentaje de óxidos de nitrógeno.

La principal desventaja de estos métodos es que consumen más energía y producen menos vapor que las plantas convencionales que operan por doble contacto.



#### 4.15. Obtención de ácido sulfúrico mediante métodos de contacto húmedo

Contrastando con los métodos tradicionales de contacto en los que se tratan mezclas secas de  $\text{SO}_2$ /aire, existen procesos en los que los gases de entrada son húmedos. Estos métodos utilizan el dióxido de azufre proveniente de la combustión de sulfuro de hidrógeno:



En estos métodos el  $\text{SO}_2$  se convierte en  $\text{SO}_3$  acompañado del vapor de agua generado en la combustión con el que se forma el ácido sulfúrico. Estos procesos han sido desarrollados para tratar productos gaseosos con un contenido mínimo de 10% de  $\text{H}_2\text{S}$  que se forman en los hornos de carbón mineral, refinerías de petróleo, plantas de gasificación de combustibles sólidos, de purificación de gas natural, plantas de producción de sulfuro de carbono y de fibras sintéticas, etc. Últimamente, se han instalado este tipo de plantas para producir ácido sulfúrico a partir de los gases de la tostación de minerales de molibdeno.

Si los gases contienen menos del 10% de  $\text{H}_2\text{S}$  debe adicionarse azufre a la combustión. Por estos métodos se obtiene ácido sulfúrico de 78 - 93%.

Los gases de entrada se hacen pasar por precipitadores electrostáticos para eliminar las partículas sólidas que puedan arrastrar y son precalentados mediante un intercambiador de calor rotatorio. Luego pasan por un compresor que compensa las pérdidas de presión debidas a la contracción de volumen que produce la reacción. En el convertidor catalítico, el  $\text{SO}_2$  se transforma en  $\text{SO}_3$ . Los gases conteniendo  $\text{SO}_3$  se enfrían en un intercambiador de calor gas-gas donde parte del  $\text{SO}_3$  reacciona con el vapor de agua de los gases para formar vapor de ácido sulfúrico. El vapor de ácido sulfúrico se condensa y concentra en los tubos de vidrio al borosilicato de un condensador MTFFC (Multi-tube falling film condenser) refrigerado por aire.



**Figura 1.18.** Condensador multi-tubo de 1.600 kg/h fabricado por MECCANICHE MODERNE Chemical Plants Division S.R.L.

#### 4.16. Procesos de obtención de ácido sulfúrico por acción de $\text{NO}_x$

A partir de la década de 1970 comenzó a utilizarse una modificación del proceso de las cámaras de plomo conocido como Modified Lead Chamber Process (MLCP) que permite convertir gases con un bajo contenido de  $\text{SO}_2$  (0,5 - 8%) como gases que contengan mezclas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ . En estos procesos, los óxidos de nitrógeno intervienen en la formación de ácido sulfúrico a partir de  $\text{SO}_2$  a través de la formación del intermediario ácido nitrosilsulfúrico. Si bien el método de las cámaras de plomo fue ampliamente superado por los métodos de contacto, las modificaciones introducidas permiten su aprovechamiento para la purifica-



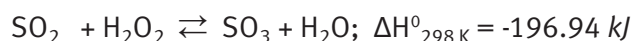
ción de los gases producidos en las plantas generadoras de energía eléctrica, así como en las plantas de tostación de minerales.

Los gases conteniendo  $\text{SO}_2$  se hacen pasar por precipitadores electrostáticos u otros sistemas de remoción de partículas sólidas. Luego ingresan a un sistema de desnitrificación (stripper) en el que el  $\text{SO}_2$  del gas limpio remueve los óxidos de nitrógeno del ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico formado en el proceso de absorción es bombeado a la torre de Glover donde se separa la mayor parte de los óxidos de nitrógeno. El resto de  $\text{NO}_x$  se separa en el stripper por reacción con el  $\text{SO}_2$  que circula hacia la torre de Glover. En la cámara de absorción el  $\text{SO}_2$ , que circula a contracorriente de los líquidos, se absorbe en ácido sulfúrico 59-66%. La etapa final es la de la remoción de los óxidos de nitrógeno por absorción en ácido sulfúrico de 74% para formar ácido nitrosilsulfúrico. La absorción ocurre en tres etapas en recintos rellenos especialmente diseñados a través de los cuales los gases circulan horizontalmente. Estos recintos permiten una absorción múltiple. Entre ellos no hay espacios muertos sino que los absorbedores están separados por paredes permeables a los gases. Como para la absorción de los óxidos de nitrógeno es de suma importancia la relación  $\text{NO}/\text{NO}_2$ , ésta se ajusta regulando la concentración de ácido nitrosilsulfúrico que ingresa a la torre de Glover y, de ser necesario, agregando ácido nítrico.

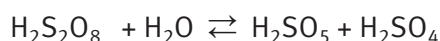
Mediante este sistema se logra una conversión de casi el 100% para gases que contienen entre el 0,5 y el 8% de  $\text{SO}_2$  aunque se han observado emisiones de  $\text{NO}_x$  de hasta 1g por metro cúbico (normal).

#### 4.17. Procesos que emplean peróxido de hidrógeno

La conversión del  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  puede lograrse mediante el uso de peróxido de hidrógeno



La eficiencia de la conversión supera el 99%, pero su empleo está supeditado al costo del peróxido de hidrógeno. Sin embargo, como el proceso no produce residuos contaminantes se emplea en algunas plantas para el tratamiento de los gases de cola, especialmente en aquellos casos en que la legislación local impone severas restricciones a las emisiones de gases conteniendo  $\text{SO}_x$ . En estos casos, el peróxido de hidrógeno se suele obtener electrolyzando ácido sulfúrico producido en la misma planta para obtener ácido peroxidisulfúrico que por hidrólisis regenera el ácido sulfúrico y produce  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

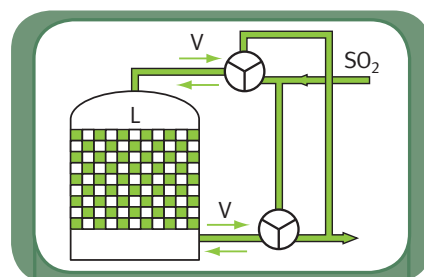


Los gases de cola que salen de la torre de absorción final se hacen pasar por un lavador Peracidox® por donde circula ácido sulfúrico diluido que contiene  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con lo que el  $\text{SO}_2$  se

oxida y forma ácido sulfúrico. La reacción es prácticamente completa, de modo que los gases que se ventean a la atmósfera contienen menos de 10 ppm (v) así como trazas de  $\text{SO}_3$  y vapor de ácido sulfúrico. El proceso se caracteriza por requerir instalaciones relativamente pequeñas.

#### 4.18. Procesos no estacionarios de oxidación de $\text{SO}_2$

Uno de los desarrollos más modernos e innovadores en la producción de ácido sulfúrico se ha efectuado a partir de un proceso desarrollado en el Instituto de Catálisis Boreskov en la Federación Rusa. Este proceso utiliza un conversor a lecho único en el que el flujo de los gases se invierte periódicamente. Este proceso no estacionario de oxidación permite operar con gases en los que la concentración de  $\text{SO}_2$  varía en un rango bastante amplio. Además, reduce sensiblemente las instalaciones para el intercambio de calor. El proceso opera con un gran lecho de catalizador que, además de aumentar la velocidad de oxidación del  $\text{SO}_2$  actúa como si fuera un intercambiador de calor. El  $\text{SO}_2$  y el aire que ingresan fríos al conversor incrementan sus temperaturas debido a su paso a través del lecho catalizador. El calor desarrollado en la oxidación es absorbido por el lecho catalizador, lo que aumenta su temperatura. Cuando el frente de la corriente gaseosa atraviesa el lecho catalizador, su flujo se invierte. De esta manera, se obtiene una conversión muy elevada con baja emisión de  $\text{SO}_x$ .



**Figura 1.19.** Esquema de un proceso no estacionario de conversión de  $\text{SO}_2$ . L: lecho catalítico, V: válvula de tres vías

#### 4.19. Purificación del $\text{H}_2\text{SO}_4$

A medida que la planta de ácido sulfúrico funciona, el producto final puede contaminarse y enturbiarse con sulfato o silicatos de hierro. Estos productos, insolubles, se separan por filtración antes del almacenamiento.

#### 4.20. Desnitrificación

Dado que en los materiales de partida puede haber compuestos nitrogenados que pueden producir ácido nitrosilsulfúrico y ácido nítrico se emplean diversos métodos para desnitrificar el ácido y el óleum. Estos métodos convierten a las impurezas nitrogenadas en  $\text{N}_2$  u óxidos del nitrógeno mediante la adición estequiométrica de ciertos reactivos.

Método de desnitrificación	se produce en	Efecto	Productos en el gas de cola
Urea	En el absorbedor o en los tanques	+/Sólo en $H_2SO_4$ de menos del 80%	$N_2$
Sulfato de dihidracina 40%	En el absorbedor o en los tanques	+++ / En $H_2SO_4$ y óleum	$N_2$ , $N_2O$
Ácido amidosulfónico (15%) Sulfato de hidroxilamonio	En el absorbedor o en los tanques	+++ / En $H_2SO_4$ de 50 – 99,5%	$N_2$

## 4.21. Decoloración

Los ácidos producidos pueden contener hidrocarburos o materiales carbonosos que le dan coloración pardusca. El proceso de decoloración, llamado “blanqueo del ácido” emplea peróxido de hidrógeno de hasta el 60%, y se efectúa tanto en el absorbedor como en los tanques.

## 4.22. Generación y consumo de energía

Las etapas de combustión de azufre, tostación de minerales sulfurosos, conversión de  $SO_2$  en  $SO_3$  y absorción de  $SO_3$  son todas exotérmicas. Desde el punto de vista técnico, esto implica que, para la producción de ácido sulfúrico, las instalaciones para la absorción de calor son de gran importancia. El grado de recuperación de la energía depende de los objetivos económicos del proceso, de las condiciones locales de la planta y de las posibles relaciones entre la planta de ácido sulfúrico y otros procesos. Un factor condicionante del aprovechamiento energético lo da la antigüedad de la planta, ya que los materiales empleados en su construcción y los diseños de sus unidades limitan las posibilidades de optimizar la energía. Las plantas que tienen la mayor eficiencia en la recuperación de la energía son aquellas que operan quemando azufre en conjunción con un proceso de doble absorción.

Para recuperar la energía se recurre a:

- Todas las técnicas de generación de vapor mediante aparatos como supercalentadores, economizadores o calderas de calor residual.
- Generación de vapor mediante sistemas adosados a las torres de absorción que operan a temperaturas entre 110 °C y 180 °C y presiones de vapor de 1,5 a 11 bar.
- Turbinas de vapor que pueden generar hasta 15 MWh (en plantas que producen 125 ton/día de  $H_2SO_4$  100%).
- Precalentamiento de agua a 80 °C en la etapa de absorción final.

## 4.23. Consumo de agua

Todas las plantas de ácido sulfúrico tienen dispositivos de control del uso del agua de en-

friamiento y de ajuste de la concentración de ácido. El sistema de enfriamiento es un circuito cerrado por el que el agua circula. Previo a su entrada, el agua es filtrada, analizada y tratada para eliminar las durezas y otras impurezas que puedan provocar inconvenientes en los calentadores o vaporizadores. El agua se hace pasar a través de resinas de intercambio tanto de cationes como de aniones y se le agregan fosfatos u otras sustancias, ya sea para evitar incrustaciones o para regular el pH. Alrededor del 95% del agua se usa para la producción de vapor.

#### 4.24. Purificación de los gases de procesos metalúrgicos

Los gases que contienen  $\text{SO}_2$  provenientes de procesos metalúrgicos deben ser purificados antes de entrar en el proceso de contacto a fin de remover los siguientes componentes:

- Humos y aerosoles formados por condensación de metales volátiles como Zn y Pb, Sb, Bi, Cd y sus cloruros, sulfatos y óxidos.
- Arsénico, selenio y mercurio y sus compuestos volátiles.
- Sustancias gaseosas como HF, HCl, CO y  $\text{CO}_2$ .

Después de la purificación, las pequeñas concentraciones residuales de impurezas se absorben en ácido sulfúrico. El CO se oxida a  $\text{CO}_2$  en el proceso de contacto y los gases que emergen se ventean con los gases de cola a través de la chimenea. La altura de esta chimenea determina las máximas concentraciones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  en el aire de los alrededores de la planta de ácido sulfúrico. Estas concentraciones varían según la temperatura y humedad, la velocidad y dirección del viento y otros factores climáticos. Tanto la Unión Europea como el Gobierno de los Estados Unidos están analizando estos factores para establecer alturas mínimas de las chimeneas de las plantas de ácido sulfúrico como un modo de reducir la contaminación ambiental.

#### 4.25. Producción de ácido sulfúrico y emisión de contaminantes

En la atmósfera, siempre se encuentran pequeñas proporciones de compuestos de azufre originados por la descomposición bacteriana de materia orgánica, en los gases volcánicos, y en otras fuentes que se mencionan en la Tabla 1.8. La concentración en la atmósfera de compuestos que contienen azufre y que provienen de fuentes naturales es muy pequeña, comparada con la concentración en ambientes urbanos e industriales, resultado de las actividades del hombre. Los compuestos de azufre, en especial el dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , se encuentran entre los gases contaminantes más peligrosos por el daño ambiental que provocan.

Constituyente menor	Fuentes	Concentraciones típicas
Dióxido de Carbono, CO <sub>2</sub>	Descomposición de la materia orgánica; liberación en los océanos; combustión de combustibles fósiles.	330 ppm en la tropósfera
Monóxido de Carbono, CO	Descomposición de materia orgánica; procesos industriales.	0,05 ppm en aire no contaminado; 1 a 50 ppm en áreas urbanas con tránsito vehicular; combustión de combustibles.
Metano, CH <sub>4</sub>	Descomposición de materia orgánica; filtración de gas natural.	1 a 2 ppm en la tropósfera
Oxido nítrico, NO	Descargas eléctricas; motores de combustión interna; combustión de materia orgánica.	0,01 ppm en aire no contaminado; 0,2 ppm en atmósferas con smog.
Ozono, O <sub>3</sub>	Descargas eléctricas; difusión de la Estratósfera; smog fotoquímico (sf).	0 a 0,01 ppm en aire no contaminado; 0,5 ppm en sf.
Dióxido de Azufre, SO <sub>2</sub>	Gases volcánicos; incendios forestales; acción bacteriana; combustión de combustibles fósiles; procesos industriales; tostación de minerales y otros.	0 a 0,01 ppm en aire no contaminado; 0,1 a 2 ppm en ambientes urbanos contaminados.

**Tabla 1.8.** Fuentes y concentraciones comunes de algunos constituyentes menores atmosféricos

Si tenemos en cuenta que la producción mundial de ácido sulfúrico ronda las 160 millones de toneladas anuales y consideramos que la eficiencia de conversión promedio en las plantas de producción es de un 98% encontramos que anualmente se liberan a la atmósfera algo más de dos millones de toneladas de SO<sub>2</sub>, además de cantidades importantes de SO<sub>3</sub> y vapor de ácido sulfúrico. De esta manera, la fabricación de ácido sulfúrico se convierte en la segunda fuente no natural de compuestos de azufre en la atmósfera (la primera es la combustión de combustibles fósiles).

En las zonas urbanas, no muy contaminadas por el smog, la concentración promedio de dióxido de azufre en la atmósfera es 0,08 ppm o más. Esta concentración es considerablemente inferior a la de otros contaminantes, en particular la del monóxido de carbono. A pesar de ello, el dióxido de azufre se considera como el peligro más serio para la salud entre los diversos contaminantes atmosféricos, especialmente para las personas con dificultades respiratorias. Estudios de historias clínicas de grandes segmentos de población de ambientes urbanos han mostrado claramente que quienes viven en las zonas más contaminadas de las ciudades son los que más padecen enfermedades respiratorias.



Contaminación generada en la planta de Jones & Laughlin Steel Corp. en Aliquippa, Pennsylvania. Fuente: US EPA

El dióxido de azufre reacciona sobre la superficie de una variedad de partículas sólidas transportadas por el aire, es soluble en agua y puede ser oxidado en las gotas de agua transportadas por el aire para formar ácido sulfúrico que cae sobre la superficie terrestre como una precipitación ácida o “lluvia ácida”.

### ¿Sabía Ud que ...

*la formación de la lluvia ácida fue estudiada en el siglo XIX por un farmacéutico de Manchester llamado Robert Angus Smith, que midió la alta acidez del agua de lluvia que caía sobre las regiones industriales de Inglaterra y las contrastó con los niveles más bajos de acidez encontrados en zonas menos contaminadas de la costa inglesa? Este científico publicó en 1852 un informe detallado sobre la variación de la composición química del agua de lluvia con las distancias al centro de la ciudad de Manchester. En 1863, Smith fue el primer “Alkali Inspector” de Manchester (oficial público encargado de monitorear la polución ambiental). En 1872 publicó “Air and Rain: The Beginnings of Chemical Climatology” donde acuñó el término “lluvia ácida”.*

La presencia del ácido sulfúrico en la lluvia es responsable en gran parte del fenómeno de la lluvia ácida, aunque también contribuyen los óxidos de nitrógeno, que forman ácido nítrico. Hace unos 200 años, la lluvia tenía un pH de entre 6 y 7,6. Ahora, en ciertas regiones, es común que la lluvia tenga un pH de entre 4 y 4,5. En Los Ángeles, el pH de la niebla ha bajado hasta 2 (aproximadamente, la acidez del jugo de limón).

El pH de las aguas naturales más productivas está entre 6,5 y 8,5. A niveles de pH por debajo de 4,0 son destruidos todos los vertebrados, la mayor parte de los invertebrados, y muchos microorganismos.

### ¿Sabía Ud. que ...

*a mediados del siglo XX, los efectos de la lluvia ácida aparecieron en forma más alarmante en los países Escandinavos que en los del centro de Europa, a pesar que estos últimos presentaban valores de precipitación ácida más altos?*

*La abundancia de lagos, el predominio de suelos pobres en cationes básicos pero abundantes en compuestos de aluminio y hierro que caracterizan a los suelos de los países Escandinavos, fueron las causas del intenso impacto, especialmente por la disminución de la fauna ictícola en los lagos de Noruega. Por el contrario, en el centro de Europa, la presencia de suelos formados a partir de ricos en iones calcio, al absorber y neutralizar los ácidos, permitieron una mayor capacidad de amortiguación de los efectos de la lluvia ácida. Esto explica por qué una contaminación de 1,2 a 3,7 kg de azufre por hectárea producía un efecto devastador en Noruega, mientras que 30 - 60 kg de azufre por hectárea producían sólo un efecto moderado en Alemania. Sin embargo, cincuenta años más tarde los efectos de la lluvia ácida también se manifiestan en países como Alemania, Francia y Polonia lo que muestra que sus suelos han alcanzado su carga crítica.<sup>7</sup>*

<sup>7</sup> La llamada “carga crítica” representa la cantidad máxima de un determinado componente que puede ser aportado a un suelo, sin que se produzcan efectos nocivos.



Los lagos más susceptibles al daño que provoca la lluvia ácida son los que tienen bajas concentraciones de iones básicos, como  $\text{HCO}_3^-$ , ya que estos iones amortiguan los cambios en el pH. Más de 300 lagos en el Estado de Nueva York ya no contienen peces, 140 lagos en Ontario, Canadá, están desprovistos de vida. Arrastrados por el viento, los óxidos de azufre y de nitrógeno generados a centenas de kilómetros precipitan como ácidos sobre la superficie de estos lagos.

La lluvia ácida afecta también los caracteres agrológicos del suelo. Cuando por efecto del aumento de la acidez el pH del suelo cae por debajo de 4,5 el óxido de aluminio se solubiliza liberando  $\text{Al}^{3+}$  que es tóxico para los vegetales.

La lluvia ácida corroe muchos metales y materiales de construcción. Por ejemplo, el mármol y la piedra caliza, cuyo constituyente principal es  $\text{CaCO}_3$ , son fácilmente atacados por la lluvia ácida.

Las emisiones de gases contaminantes han concitado la preocupación de las autoridades de muchos países y, desde mediados del siglo XX, se han comenzado a establecer normas para restringir la emisión de gases contaminantes.

Una de las primeras disposiciones para el control de las emisiones de contaminantes atmosféricos fue la Clean Air Act aprobada por el Congreso de los Estados Unidos en 1970, con las enmiendas de 1977 y 1990. En ella se establecen restricciones para la emisión de contaminantes atmosféricos según las características geográficas y las dimensiones del área donde se emiten. Las áreas se dividen en Clases I, II y III.

Máximo aumento permitido de la concentración de $\text{SO}_2$ en el aire (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) por sobre la línea de base.	CLASE I <sup>(1)</sup>	CLASE II <sup>(2)</sup>	CLASE III <sup>(3)</sup>
Media aritmética anual	2	20	40
Máximo en 24 horas	5	91	182
Máximo en 3 horas	25	512	700

- (1) Áreas que exceden los 10.000 acres y son monumentos históricos, áreas de recreación nacional, refugios para la vida salvaje, costas de lagos o de mar, etc  
 (2) Parques nacionales y reservas naturales que exceden los 10.000 acres  
 (3) Todas las demás áreas

En esta norma se establecen restricciones para la emisión de contaminantes a la vez que se



Efecto de la lluvia ácida sobre objetos de mármol



Efecto de la lluvia ácida sobre los árboles de un bosque de Canadá



le fueron dando a las plantas generadoras de dichos contaminantes diversos plazos para que adecuen sus instalaciones a dicha norma. A partir del año 2000, todas las plantas generadoras de contaminantes atmosféricos deben estar encuadrados en la normativa de la Clean Air Act.

En los últimos años se establecieron negociaciones en el seno del N.A.F.T.A. (North America Free Trade Agreement) para uniformar las regulaciones sobre el control de emisiones para los países miembros. El gobierno canadiense considera que los límites impuestos a las emisiones para las áreas de Clase III son demasiado altos, lo que hace que las emisiones de las plantas en las zonas industriales del Norte de los Estados Unidos incrementen la lluvia ácida sobre los bosques del sur de Canadá.

Muchos países han tomado la Clean Air Act como modelo para establecer limitaciones a la emisión de contaminantes atmosféricos.

En la República Argentina está vigente la Ley 20.284/73 que establece las normas para la preservación de los recursos del aire: fija parámetros de calidad del aire, crea el registro catastral de fuentes contaminantes y establece sanciones. Pero hasta la fecha no ha sido reglamentada. Varias provincias y la Ciudad Autónoma de Buenos Aires han establecido normas de validez distrital para la emisión de contaminantes atmosféricos. Así, por ejemplo, en la Provincia de Buenos Aires está vigente la Ley 5.965/58, que establece la protección a las fuentes de provisión, cursos y cuerpos receptores de agua y de la atmósfera. Prohíbe cualquier tipo de descarga de efluentes. La ley delega el poder de policía a los Municipios. El Decreto 3.395/96 ha reglamentado la ley 5.965 para emisiones gaseosas. Establece como límites máximos permitidos para la emisión de  $\text{SO}_2$  las siguientes concentraciones: 0,080  $\text{mg}/\text{m}^3$  para la media aritmética anual, 0,365  $\text{mg}/\text{m}^3$  para el promedio de períodos de 24 horas y 1,300  $\text{mg}/\text{m}^3$  para promedio de período de 3 horas.

En el año 2004, la Legislatura de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, sancionó la ley 1.356 que regula la preservación del recurso aire y la prevención y control de la contaminación atmosférica y que modifica la Ordenanza N° 39.025/MCBA/83, que aprobó el Código de Prevención de la Contaminación Ambiental. Según la Ordenanza 39.025, los límites máximos admisibles de  $\text{SO}_2$  en la atmósfera eran 0,5  $\text{mg}/\text{m}^3$  como “concentración admisible para períodos cortos” (concentración de contaminantes que no deberá ser sobrepasada en períodos continuos de 20 minutos, por la cual pueda ser afectada la salud y los bienes de la comunidad). Para la llamada “concentración admisible para períodos largos” (concentración de contaminantes que no deberá ser sobrepasada en períodos continuos de 24 horas, por la cual pueda ser afectada la salud y los bienes de la comunidad) se reducía a 0,07  $\text{mg}/\text{m}^3$ . En cambio, la ley 1.356 elevó los límites a los mismos valores que el Decreto 3.395/96 de la Provincia de Buenos Aires. Estos valores son bastante superiores a los límites vigentes a partir del 2000 establecidos por la Clean Air Act.

En el año 2001, la Secretaría de Energía y Minería, emitió la Resolución SEyM 0108/2001 en la que establece límites a los contaminantes gaseosos que generan las centrales termoeléctricas.

tricas. El límite superior para la emisión de  $\text{SO}_2$  a través de las chimeneas es el mismo para los diversos tipos de centrales de origen térmico<sup>8</sup>: 1.700 miligramos de  $\text{SO}_2$  por metro cúbico normal. Este valor equivale a casi 600 ppmv que es bastante mayor que los estándares de los países industrializados.

Se han propuesto diversos métodos para reducir la emisión de contaminantes atmosféricos, pero su puesta en práctica depende no sólo de la naturaleza de las materias primas utilizadas, del proceso que las transforma y del porcentaje de reducción de la emisión, sino, en gran medida, de la incidencia del costo del sistema de reducción de emisiones en el costo total de la producción y en la disposición de los residuos resultantes del proceso de reducción.

## 4.26. Métodos para reducir la emisión de dióxido de azufre

Las fuentes que contaminan la atmósfera terrestre con  $\text{SO}_2$  son varias. Los métodos para disminuir estas emisiones dependen del proceso que las genera. En general, los métodos empleados para reducir la emisión de  $\text{SO}_2$  se clasifican no sólo por sus características propias, sino por la etapa del proceso industrial en que se aplican.

### 1) Reducción del contenido de azufre en el combustible que se va a quemar.

En la mayoría de los casos, la emisión de  $\text{SO}_2$  es directamente proporcional al contenido en S del combustible, si bien en algunos combustibles sólidos una pequeña proporción de azufre queda retenido en las cenizas.

El contenido de azufre en un combustible es variable y suele oscilar entre el 0,5% y el 10%. Constreñidos por las disposiciones reglamentarias referentes a la emisión de  $\text{SO}_2$ , muchas centrales térmicas que operan con carbón, se ven obligadas a importar carbón con bajo contenido de azufre, en vez de emplear el carbón de los yacimientos locales. Así, por ejemplo, el carbón del Reino Unido contiene, en promedio, 1,6% en peso de azufre. Para evitar exceder de los límites impuestos por la Large Combustion Plants Directive de 1988, las generadoras térmicas del Reino Unido importan carbón que contiene 0,8 y 1,0% de azufre de otras latitudes.

Se han propuesto varias formas de reducir la emisión de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  eliminando el azufre del carbón y del petróleo antes de quemarlos, algunas mediante distintos procedimientos de lavado. Pero por los costos, las dificultades que presentan y el problema de las aguas residuales estos procesos no han tenido, prácticamente, aceptación.

### 2) Remoción del azufre durante la combustión.

Durante la década de 1990 se han desarrollado varios métodos para eliminar el  $\text{SO}_2$  durante el proceso de combustión pero, hasta la fecha, son muy pocos los que han alcanzado apli-

<sup>8</sup> Los límites para los  $\text{NO}_x$  difieren según el tipo de central.

cación comercial. Los más desarrollados son la combustión a lecho fluidificado (Fluidised Bed Combustion, FBC) y el sistema de ciclo integrado de gasificación combinada (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC).

## 4.27. Combustión sobre lecho fluidizado

Este proceso involucra la combustión de carbón sobre un lecho de material inerte, como arena, con aire soplado a grandes velocidades desde abajo del lecho. A medida que aumenta la velocidad, las partículas individuales son forzadas a elevarse hasta alcanzar un punto en que se mantienen suspendidas en la corriente aérea. En este estado, el lecho se comporta como si fuera un líquido y puede ser descripto como “fluidizado”. En el lecho se encuentran inmersos varios tubos por los que circula agua y que absorben el calor generado en la combustión. El agua que circula por los tubos se convierte en vapor y se usa para hacer funcionar una turbina de vapor que genera electricidad. El movimiento fluidizado en la cámara de combustión genera una mayor eficiencia en la transferencia de calor al agua contenida en los tubos, lo que hace que la temperatura de operación sea menor que en un sistema de combustión tradicional. En este sistema, la emisión de  $\text{SO}_2$  puede ser controlada adicionando un absorbente, como cal o caliza, que absorba todo el  $\text{SO}_2$  a medida que se libera del carbón y que retiene al  $\text{SO}_2$  en las cenizas. El absorbente se retira regularmente. La absorción de calor en el lecho fluidizado disminuye las temperaturas de combustión, lo que da lugar a una combustión eficiente a la vez que permite una mejor remoción de las cenizas conteniendo el  $\text{SO}_2$  absorbido.

La combustión sobre lecho fluido puede lograr remover un 80 - 90% del  $\text{SO}_2$ , a la vez que reduce las emisiones de  $\text{NO}_x$ . Las principales desventajas de este método son: en primer término las grandes cantidades de absorbente requeridas (aproximadamente el doble, para la misma cantidad de  $\text{SO}_2$ , que el método de desulfuración FGD que veremos más adelante) y en segundo término las grandes cantidades de material fuertemente alcalino que se depositan en los rellenos sanitarios.

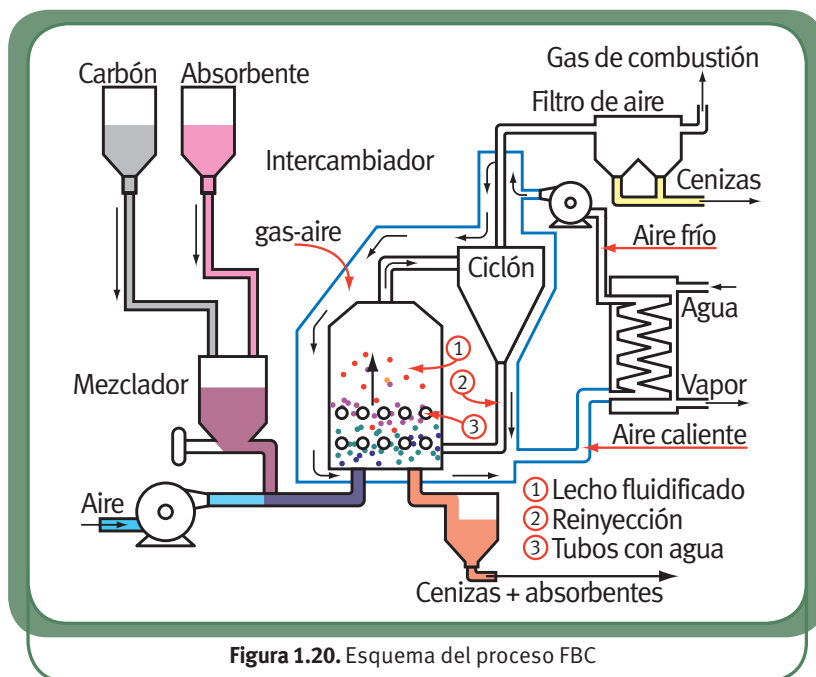


Figura 1.20. Esquema del proceso FBC

## Actividades

Efectos de la lluvia ácida.

Arme el aparato productor de  $\text{SO}_2$  como se muestra en la figura.

## Materiales

1 balón de 500 ml con un tapón que tenga 2 perforaciones.

1 tubo de seguridad.

1 tubo acodado.

1 manguera de polietileno.

1 soporte universal.

1 agarradera con nuez.

1 agarradera con aro metálico.

1 tela metálica.

1 mechero.

2 frascos colectores de gas.

2 placas de vidrio.

1 pinza metálica.

Bisulfito de sodio en polvo.

Nitrato de sodio en polvo.

Ácido sulfúrico diluido (1: 3).

Ácido sulfúrico concentrado.

Tizas blancas.

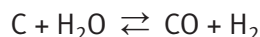
En el balón introduzca unos 15 g de  $\text{NaHSO}_3$ . Tenga preparado 1 frasco colector para recoger el gas que se desprenda. En ese frasco coloque 2 ml de agua y una tiza blanca. Agregue al balón unos 30 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido (1:3) y caliente la mezcla con llama baja. Inserte la manguera en el frasco para que gas que se desprende desaloje el aire. Colocando una tira húmeda de papel de tornasol 1 cm por encima de la boca del frasco, el cambio de color de la tira le indicará que el frasco está lleno de  $\text{SO}_2$ . Apague el mechero y cubra el frasco con una placa de vidrio. Al cabo de 5 minutos, retire la tiza y compare su aspecto con otra tiza que no ha sufrido el ataque con  $\text{SO}_2$ . Para comprobar que la tiza no sólo es atacada por el  $\text{SO}_2$ , agregue un poco de vinagre sobre uno de los extremos de una tiza y compare el aspecto con la parte que no ha sido tratada con el vinagre. (Bajo la supervisión del profesor)

Coloque en el balón alrededor de 2 g de  $\text{NaNO}_3$ . En el frasco colector coloque 2 ml de agua y una tiza blanca. Agregue al balón unos 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y caliente la mezcla con llama baja. Inserte la manguera de polietileno en el frasco para que gas que se desprende desaloje el aire. Al cabo de 2 minutos, apague el mechero, extraiga la tiza con una pinza y compare su aspecto con otra tiza que no haya sido atacada.

Registre sus observaciones, anotando las ecuaciones correspondientes a las reacciones que se han producido.

## 4.28. Ciclo combinado de gasificación integrada

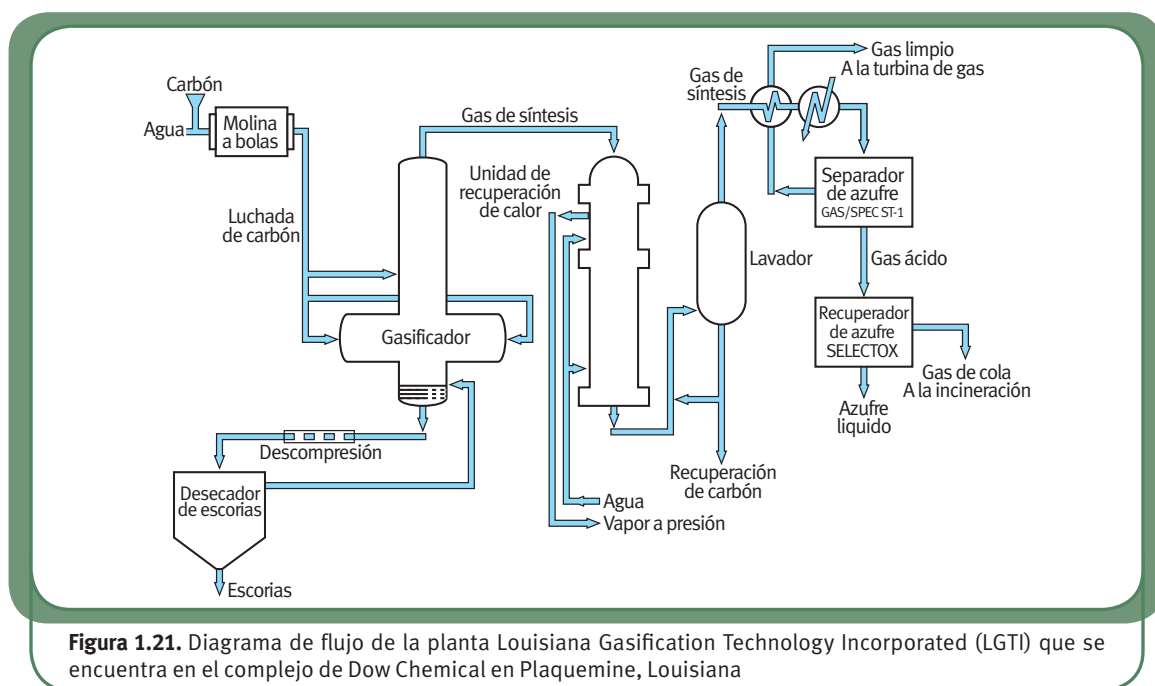
Mediante este sistema, el carbón es triturado, molido y comprimido con una mezcla de aire y vapor de agua. La alta temperatura transforma al combustible en gas de síntesis (syngas).



Durante el proceso de gasificación del carbón (o de otros combustibles sólidos) la alta temperatura hace que la mayor parte de los constituyentes del combustible que contienen azufre se liberen como sulfuro de hidrógeno, mientras que un pequeño porcentaje forma sulfuro de carbonilo (COS). Los valores de concentración de esos gases ácidos en el gas de síntesis que se producen en el gasificador dependen, casi exclusivamente, del contenido en azufre del combustible.

La mezcla resultante se expande a través de una turbina de gas para producir electricidad. El calor liberado de la turbina de gas se transfiere a una turbina de vapor, la segunda etapa del proceso a ciclo combinado, para producir nuevamente electricidad.

La remoción de los contaminantes del gas se efectúa en una etapa previa a la combustión y no después de la combustión. La separación de compuestos con azufre antes de la combustión tiene como ventaja que su remoción previene daños potenciales por corrosión de los materiales de diversos dispositivos del sistema. Otra ventaja radica en que una concentración relativamente alta de contaminantes en el gas de síntesis permite una mayor eficiencia en su remoción que una concentración relativamente baja en los gases de combustión. La conversión de  $\text{H}_2\text{S}$  a azufre (o a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) es técnicamente más sencilla y económica que la captura de  $\text{SO}_2$  en los gases de combustión, y su posterior conversión en productos comerciales. Hay diversas variantes de este método, una de las cuales se esquematiza en la figura 1.25.



**Figura 1.21.** Diagrama de flujo de la planta Louisiana Gasification Technology Incorporated (LGTI) que se encuentra en el complejo de Dow Chemical en Plaquemine, Louisiana

La purificación del gas de síntesis dentro del proceso global de producción de gas combustible permite reducir las emisiones de  $\text{SO}_2$  en más de un 99%.

#### 4.29. Remoción del azufre después de la combustión Métodos FGD

La gran mayoría de los procesos comerciales FGD se fundamentan sobre la naturaleza ácida del  $\text{SO}_2$  y el uso sustancias alcalinas apropiadas que reaccionen con el  $\text{SO}_2$  para separarlo de los gases de combustión. Los materiales alcalinos más comunes son las calizas (minerales que contienen mayoritariamente carbonato de calcio), la cal viva ( $\text{CaO}$ ) y la cal apagada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). De estos tres materiales, la caliza, por su abundancia, es el material más barato. A veces se incluyen en los procesos otros materiales como carbonato de sodio, carbonato de magnesio y amoníaco.

Hay una amplia gama de procesos FGD en funcionamiento, que difieren según los absorbentes utilizados, los subproductos que se forman, la eficiencia en la separación de óxidos de azufre y el costo de instalación y el costo por tonelada de  $\text{SO}_2$  separada. En general, la elección del proceso FGD para una planta se suele hacer dándole mayor importancia a las consideraciones técnicas (grado de desulfuración que el proceso puede ofrecer, flexibilidad, espacio físico que ocupará la planta FGD y los riesgos técnicos) y a los aspectos económicos (costo de instalación, costos operativos, costo de los absorbentes, gastos debidos a la disposición de residuos, etc).

Los procesos FGD húmedos más comunes son:

- Caliza - yeso.
- Lavado con agua de mar.
- Depuración con amoníaco.
- Wellman-Lord.

Los procesos FGD semisecos más comunes son:

- Circulación por lecho fluidizado.
- Spray seco.

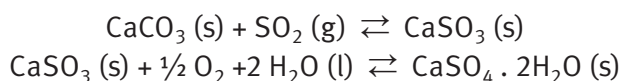
Los procesos FGD secos más comunes son:

- Inyección del absorbente en el horno.
- Inyección de bicarbonato de sodio.

#### 4.30. Caliza - Yeso

En este proceso el gas de combustión es tratado con una lechada de caliza a fin de neu-

tralizar el  $\text{SO}_2$ . Una posterior oxidación con aire provoca la formación de sulfato de calcio dihidratado (yeso). Las transformaciones químicas se representan:



La reacción del álcali con el  $\text{SO}_3$  presente en los gases de combustión produce el respectivo sulfato.

La reacción entre el álcali y el  $\text{SO}_2$  puede llevarse a cabo en una dispersión acuosa (procesos FGD húmedos) o sobre la superficie húmeda del álcali sólido (procesos FGD “secos” y “semisecos”).

En los procesos FGD húmedos, el álcali (como solución o, más comúnmente, como lechada) entra en contacto en una torre de spray. El  $\text{SO}_2$  se disuelve en el agua formando una solución diluida de ácido que se neutraliza con el álcali presente. Los sulfitos y sulfatos formados por neutralización precipitan de acuerdo con su solubilidad relativa. El sulfato de calcio es relativamente insoluble y precipita rápidamente, mientras que las sales de sodio y amonio son mucho más solubles.

En los sistemas secos y semisecos el álcali sólido actúa como “absorbente” y el contacto con el  $\text{SO}_2$  se efectúa ya pulverizando el álcali sobre la corriente gaseosa o haciendo pasar los gases de combustión a través de un lecho de álcali. En ambos casos, la reacción de neutralización forma los correspondientes sulfitos o sulfatos. Para que el proceso sea efectivo, el sólido tiene que ser bien poroso y/o estar finamente dividido. En los procesos semisecos se agrega agua a los gases de combustión, que forma una película líquida sobre las partículas de álcali en la que se disuelve el  $\text{SO}_2$  promoviendo la reacción con el sólido.

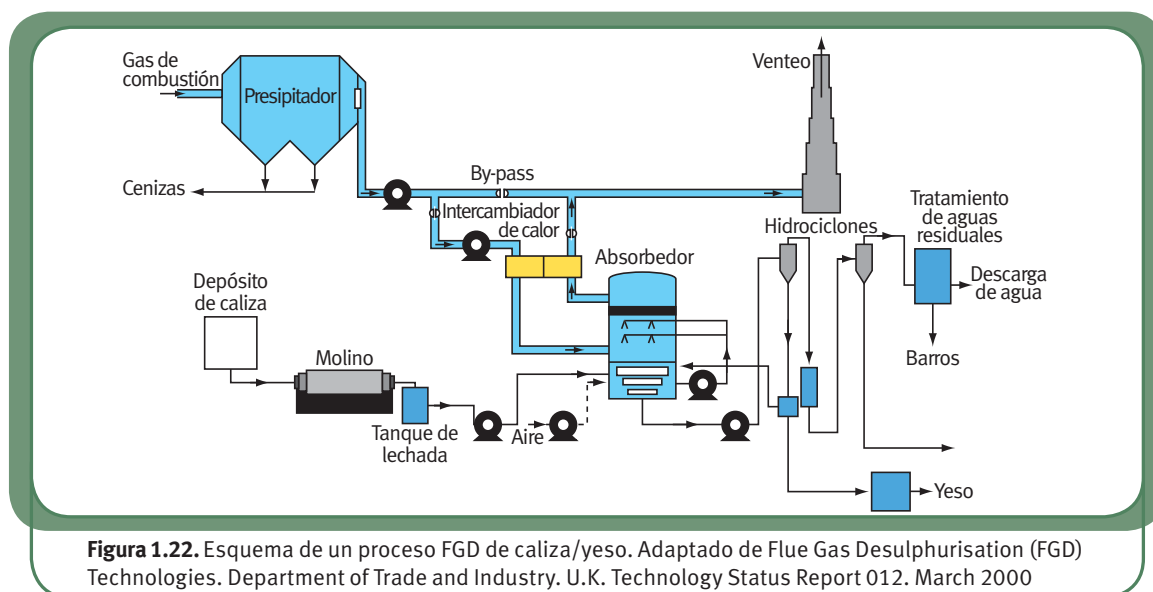
Con más de 30 años de funcionamiento, es el método más ampliamente usado en el mundo. Hoy en día, el proceso se diseña de modo de obtener un yeso de alta calidad que sirva para producir paneles de yeso para construcción.

Hay diversos procesos de este tipo que difieren en la construcción y disposición de los equipos. Para fines ilustrativos, en la figura 1.26 se esquematiza una planta para la producción posterior de placas de yeso. La planta incluye una torre de spray con un recalentador regenerativo rotatorio. La planta se ubica a la salida de un precipitador electrostático (ESP) u otro tipo de filtro, que captura la mayoría de los sólidos arrastrados por los gases de combustión. Para plantas generadoras a partir de carbón, la remoción de sólidos particulados tiene que ser del orden del 99,5%.

Los gases de combustión provenientes del filtro pasan a través de una tubería a un soplador para entrar a un intercambiador de calor gas/gas donde se enfrían. El gas caliente del intercambiador ingresa a la torre de absorción donde se mezcla con la lechada. Parte del agua se evapora y el gas se enfría. El gas es depurado con la lechada de caliza que recircula



con lo que se separa la mayor parte del  $\text{SO}_2$ . Los fabricantes de plantas FGD aseguran una remoción de  $\text{SO}_2$  superior al 95% en el absorbedor. Las plantas más modernas separan el 98 - 99% de  $\text{SO}_2$ . Este proceso también remueve casi el 100 % del HCl presente en los gases de combustión. En la parte superior del absorbedor, los gases pasan por un sistema que separa las pequeñas gotas de agua de la niebla. Los gases de combustión que salen del absorbedor a temperaturas que dependen del tipo de combustible quemado (generalmente 50 - 70 °C) pasan nuevamente por el intercambiador de calor, donde se calientan antes de ser expulsados por la chimenea. La temperatura mínima a la que deben escapar los gases por las chimeneas está, generalmente, regulada por disposiciones legales de los países donde se encuentran. Así, por ejemplo, en el Reino Unido esa temperatura mínima es de 80 °C, pero en otros países europeos es algo menor.



**Figura 1.22.** Esquema de un proceso FGD de caliza/yesso. Adaptado de Flue Gas Desulphurisation (FGD) Technologies. Department of Trade and Industry. U.K. Technology Status Report 012. March 2000

La mayoría de las plantas tienen un conducto *by-pass* que tiene un regulador de tiro, generalmente está cerrado, que se abre en caso de emergencia para desviar los gases de combustión que pasan a través de la planta FGD hacia la chimenea.

La lechada caliza/yesso es bombeada desde el sumidero del absorbedor hacia los cabezales de spray en la parte superior del scrubber. A medida que la lechada cae en la torre entra en contacto con la corriente ascendente de gases de combustión. El  $\text{SO}_2$  se disuelve en el agua, se neutraliza por el álcali, con lo que se separa de la corriente gaseosa. El carbonato de calcio de la caliza reacciona con el  $\text{SO}_2$  y con el oxígeno (del aire) para producir finalmente yeso, el que precipita de la solución y se recoge por el sumidero. El HCl que puede arrastrar el gas de combustión también se disuelve en el agua y reacciona con el carbonato de calcio quedando en solución como cloruro de calcio.

Continuamente, se bombea lechada de caliza al sumidero para mantener el pH requerido. En muchas plantas, se muele en el lugar caliza triturada antes de preparar la lechada y se bombea al sumidero del absorbedor. Si bien, debido al exceso de aire en el gas de combustión, hay una oxidación parcial espontánea en la dispersión líquida del sumidero, se insufla

aire para oxidar a sulfato el bisulfito que pueda existir. La dispersión de yeso, contaminada con alrededor de un 3% de caliza, se extrae del sumidero del absorbedor, se lava, concentra y deshidrata y se almacena para luego ser enviada a la planta de paneles de yeso.

En el depurador, el HCl se separa de los gases de combustión como solución de cloruro de calcio. Las trazas de cenizas también se separan en el depurador. Estos sólidos particulados y las impurezas que contiene la caliza se acumulan en la dispersión líquida, ya sea disueltas como sales de metales o suspendidas como partículas de cuarzo. Se debe controlar las concentraciones de esos contaminantes para asegurar el mantenimiento del nivel de pureza requerido por el yeso, y que una concentración alta de cloruros no inhiba el proceso de desulfuración. Para controlar las concentraciones de contaminantes, el sistema se purga con agua que es agregada al absorbedor a través del sistema de eliminación de nieblas. La corriente de agua de purga se cierra cuando desborda el agua del sistema de hidrociclones usados para espesar el yeso. La corriente de purga, que contiene tanto impurezas disueltas como partículas muy finas en suspensión, es enviada a una planta de tratamiento de aguas residuales. Allí se le agrega cal para aumentar el pH y lograr que precipiten de la solución los metales pesados. El agua tratada se descarga en el lugar.

A pesar de la baja de los costos de instalación, los procesos de caliza/yeso requieren de una inversión de capital relativamente alta, significativamente mayor que otros procesos, excepto la depuración con amoníaco y los sistemas regenerativos. Son también más complejos que otros tipos de procesos. Sin embargo, tienen menor costo operativo que otros basados sobre el uso de cal. Esto se debe a que la caliza es, normalmente, mucho más barata que la cal, y que el subproducto, yeso, puede ser comercializado en vez de tener que insumir costos para su disposición como residuo. Esto es particularmente importante para plantas con un consumo de absorbente alto.

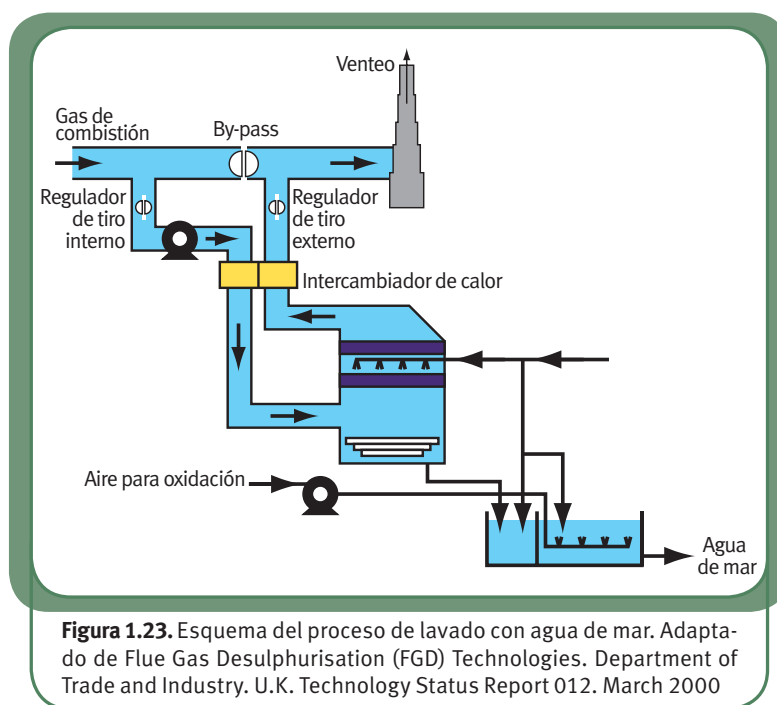
Para plantas que utilizan combustibles con un contenido en azufre relativamente alto, estos procesos resultan más económicos debido a que pueden funcionar eficientemente durante lapsos de tiempo mucho mayores que otros sistemas.

Se ha propuesto emplear ZnO como absorbente, ya que absorbe el SO<sub>2</sub> con mayor eficiencia que los absorbentes tradicionales, pero su costo, comparativamente alto, es su mayor desventaja.

#### 4.31. Lavado con agua de mar

El lavado con agua de mar emplea agua de mar filtrada para depurar los gases de combustión. En este proceso se aprovecha la alcalinidad natural del agua de mar para neutralizar el SO<sub>2</sub> presente en los gases de combustión. Después de la depuración, se insufla aire al agua usada para reducir su demanda química de oxígeno y su acidez, y se la descarga al mar. Esta es una tecnología relativamente nueva en lo que hace a desulfuración de gases de combustión de plantas generadoras de electricidad, aunque se viene aplicando desde hace unos 30 años en aplicaciones industriales de pequeña escala. Hay sólo dos proveedores de esta

tecnología: Lurgi, Lentjes, Babcock y Asean, Brown, Boveri. En la figura 4.27 se esquematiza el proceso que utiliza la tecnología de Asean, Brown, Boveri. El gas de combustión que ha pasado por un precipitador electrostático es impulsado por un soplador hacia la planta de lavado con agua de mar donde pasa a través de un ventilador que aumenta su flujo antes de entrar en el intercambiador de calor gas/gas. El gas del intercambiador de calor ingresa al absorbedor donde

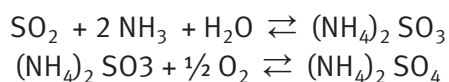


se mezcla con el agua de mar que se encuentra a una temperatura menor. El gas de combustión se satura con vapor de agua y se enfría. Este enfriamiento se debe a que el agua de mar pasa directamente a través del depurador sin reciclarse como en otros procesos de depuración húmeda. En el proceso de depuración, el  $\text{SO}_2$  reacciona con los componentes del agua de mar que le confieren su alcalinidad. Los fabricantes afirman que en este proceso, en el absorbedor se elimina más del 99% del  $\text{SO}_2$  de los gases de combustión. Además, se elimina prácticamente el 100% del HCl presente en el gas de combustión. En la parte superior del absorbedor hay un dispositivo eliminador de nieblas, donde se eliminan las gotas de agua arrastradas por el gas. Al salir del absorbedor, el gas pasa nuevamente por el intercambiador de calor, antes de ser impulsado a la chimenea. Debido a que los gases de combustión salen del absorbedor a una temperatura que depende de la temperatura del agua de mar, pero que es relativamente baja (15 - 40 °C), en algunos casos se requiere de un dispositivo adicional de calentamiento. Esto no es necesario en plantas ubicadas en zonas tropicales, por lo que la tecnología de lavado con agua de mar se está expandiendo en esas zonas geográficas.

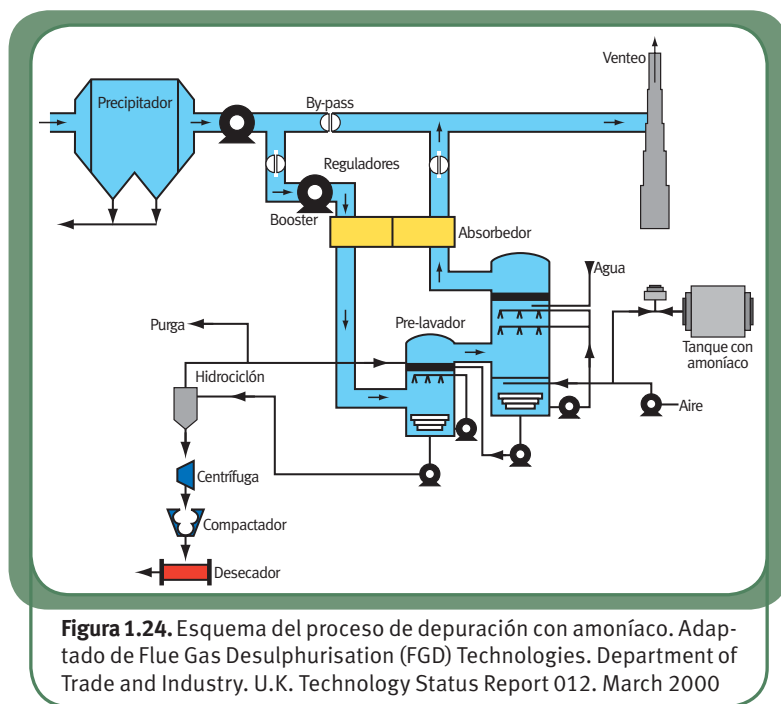
La principal ventaja del proceso de lavado con agua de mar radica en que, a diferencia de otros procesos FGD, no requiere emplear absorbentes sólidos como reactivos. La desventaja más obvia es que su uso está limitado a plantas ubicadas en costas marinas. El proceso remueve hasta un 98% del  $\text{SO}_2$  siempre que su concentración en los gases de combustión sea menor que 2,5 - 3,0%. Para alcanzar una eficiencia similar con gases que contienen porcentajes más elevados de  $\text{SO}_2$  se requeriría cantidades mayores de agua de mar, lo que aumentaría el costo de la inversión y los costos operativos.

#### 4.32. Depuración con amoníaco

El proceso de depuración del SO<sub>2</sub> con amoníaco o con sulfato de amonio opera de manera similar al proceso de caliza/yeso, excepto que usa amoníaco acuoso como agente depurador. El SO<sub>2</sub> de los gases de combustión reacciona con el amoníaco para formar sulfito de amonio que, por oxidación, da sulfato de amonio.



La depuración con amoníaco ha sido usada con intermitencias desde la década de 1950. Si bien las plantas habían sido diseñadas para eliminar el 93% del SO<sub>2</sub> de los gases de combustión, sucesivas mejoras en la tecnología permiten eliminar hasta el 99% del SO<sub>2</sub>. La figura 1.28 esquematiza el procedimiento de depuración. Los gases de combustión que han pasado por el precipitador electrostático pasan a través de un ventilador que incrementa su flujo. El ventilador los impulsa al intercambiador de calor de donde salen a un prelavador. En este dispositivo el gas toma contacto con una solución de sulfato de amonio que está recirculando. El gas se enfría y satura de vapor de agua. Al salir del prelavador, el gas saturado pasa por un eliminador de nieblas e ingresa al absorbedor por el que fluye una solución subsaturada de sulfato de amonio que retiene el SO<sub>2</sub>. Por la parte superior del absorbedor el gas atraviesa dos sistemas de eliminación de nieblas que retienen las gotas de agua suspendidas. La solución acuosa que sale por la parte inferior del absorbedor se procesa para obtener sulfato de amonio, un subproducto relativamente valioso por su uso como fertilizante. Cuando los combustibles que se queman tienen un porcentaje alto de azufre, la venta del sulfato de amonio producido excede los costos de operación de la planta. Si bien la obtención de sulfato de amonio es una ventaja económica de este proceso, su instalación tiene ciertos riesgos potenciales, entre ellos, el hecho de almacenar amoníaco anhidro o sus soluciones acuosas concentradas, que puede generar dificultades en el planeamiento de las instalaciones. Otra de las ventajas que se pueden notar en este método es que no hay descargas de aguas residuales.



**Figura 1.24.** Esquema del proceso de depuración con amoníaco. Adaptado de Flue Gas Desulphurisation (FGD) Technologies. Department of Trade and Industry. U.K. Technology Status Report 012. March 2000

### 4.33. El Proceso Wellman-Lord

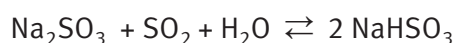
El proceso Wellman-Lord es un método de separación del  $\text{SO}_2$  de los gases de combustión en el cual, el reactivo usado para la remoción del  $\text{SO}_2$  se regenera en una segunda etapa del proceso y retorna a la primera etapa (la torre de absorción) para su reutilización. En consecuencia, el proceso no involucra un gran consumo de reactivos como en el caso del proceso caliza/yeso u otros procesos FGD.

El proceso involucra la separación húmeda del  $\text{SO}_2$  del gas de combustión mediante una solución acuosa de sulfito de sodio. Los subproductos tienen valor comercial y dependen del diseño de la planta. Ellos pueden ser azufre elemental, ácido sulfúrico o  $\text{SO}_2$  líquido.

El proceso Wellman-Lord ha sido instalado en más de 40 plantas en Japón, los Estados Unidos y Alemania.

El proceso consta de dos etapas principales:

**1) absorción:** los gases de combustión, aún calientes, que han pasado por un precipitador electrostático son impulsados por un ventilador hacia un intercambiador de calor gas/gas. En él, el gas que ingresa se enfría y es dirigido hacia un aparato de prelavado y absorción donde se separan los restos de las cenizas que pudiera haber arrastrado. El HCl, el HF y el  $\text{SO}_3$  también son separados por formación de las respectivas sales de sodio. Esta etapa es necesaria, ya que en caso contrario si el HCl ingresa al absorbedor principal iría incrementando la concentración de NaCl a expensas de la concentración de  $\text{NaHSO}_3$  lo que interferiría con la reacción de separación del  $\text{SO}_2$ . En el prelavador, el gas se satura con vapor de agua y alcanza una temperatura de equilibrio. Luego ingresa al absorbedor principal donde, por reacción con la solución acuosa de sulfito de sodio, el  $\text{SO}_2$  se separa como bisulfito de sodio.



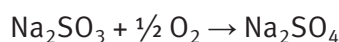
La eficiencia de la separación suele ser del 95 - 98%.

El gas de combustión sale por la parte superior del absorbedor donde hay un dispositivo eliminador de nieblas que separa las pequeñas gotas de agua que acompañan al gas. Una vez seco, el gas pasa por el intercambiador de calor para elevar su temperatura a los niveles requeridos para ser expulsado por la chimenea.

**2) regeneración:** la solución concentrada se recoge y pasa a un sistema de regeneración del sulfito. El bisulfito de sodio se trata con vapor en un evaporador - cristizador para liberar el sulfito. Los cristales de sulfito de sodio se separan, se disuelven con agua y la solución se recircula a la torre de absorción principal para reusarlo en la depuración del gas de combustión.



Una de las reacciones indeseadas en el proceso es la oxidación del sulfito de sodio con el oxígeno del aire presente en la corriente gaseosa.



El sulfato de sodio debe ser purgado del sistema pues no puede convertirse en sulfito de sodio en el proceso de regeneración. Por eso se lo separa por cristalización, ya que al ser menos soluble que las otras sales, precipita al evaporarse el agua.

Para evitar la formación excesiva de sulfato de sodio se emplea ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) que actúa como antioxidante, evitando en gran medida la oxidación del sulfito de sodio.

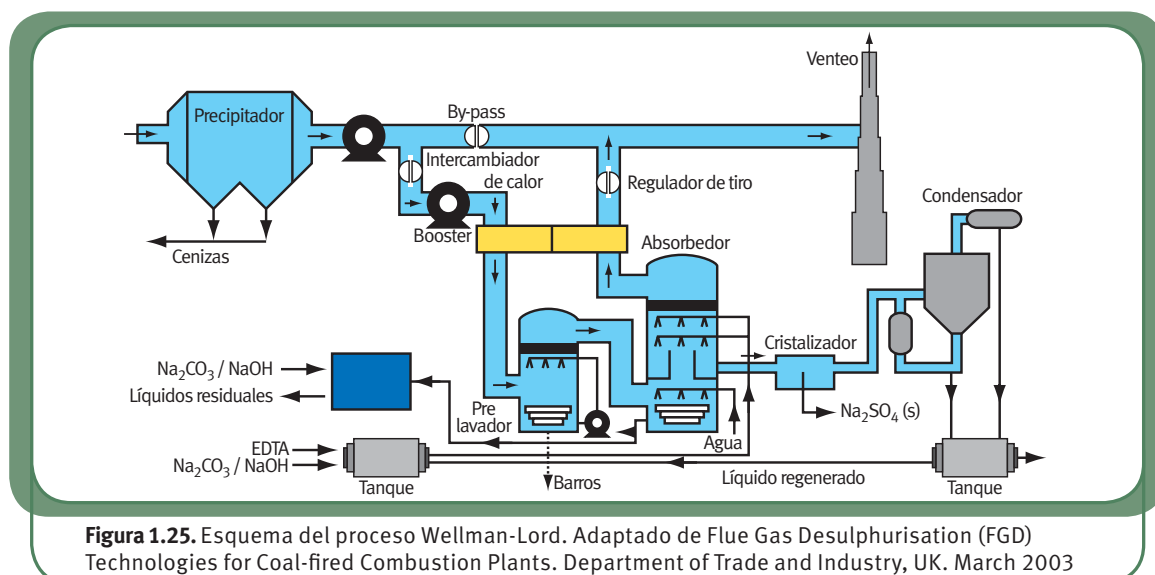
Durante la regeneración, se forman pequeñas concentraciones de tiosulfato de sodio.



Esta es una reacción autocatalítica. El tiosulfato también debe ser purgado.

Para reponer las pequeñas concentraciones que se pierden en las reacciones indeseadas, se agregan pequeñas cantidades de carbonato de sodio o de hidróxido de sodio.

La corriente gaseosa, que contiene alrededor de 90% de  $\text{SO}_2$  y 10% de agua, pasa por un sistema de condensación para eliminar el vapor de agua. El  $\text{SO}_2$  se licua, se envía para la planta de ácido sulfúrico o se reduce a azufre elemental. Para cada producto se requiere una planta diferente. Cada uno de los procesos de tratamiento del  $\text{SO}_2$  ha sido bien estudiado y es independiente del proceso Wellman-Lord. Si se reduce a azufre elemental, se requiere el suministro de gas natural. La selección del producto final depende de diversos factores que incluyen, entre otros, requerimientos del mercado, logística para el almacenamiento y transporte, disponibilidad de gas natural, y espacio físico adecuado para su producción.



El proceso Wellman - Lord ofrece varias ventajas sobre los sistemas alternativos, la principal es que el absorbente se regenera durante el proceso y se recicla continuamente.

#### 4.34. Circulación sobre lecho fluidizado (CFB)

En este proceso, el gas de combustión circula a presión a través de una mezcla densa de cal viva, productos de reacción y cenizas finamente pulverizadas que se mantienen suspendidas en la corriente gaseosa comportándose como si fuera un líquido.

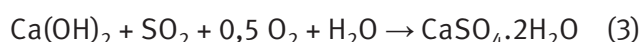
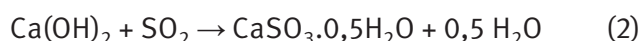
El gas de combustión caliente, que pasa por un tubo venturi, ingresa al reactor CFB donde atraviesa el lecho fluidizado que remueve hasta el 99% del  $\text{SO}_2$  que transporta, todo el  $\text{SO}_3$  y el  $\text{HCl}$ . Las reacciones químicas que tienen lugar son:

El apagado de la cal viva con cantidad estequiométrica de agua para formar hidróxido de calcio como polvo seco.

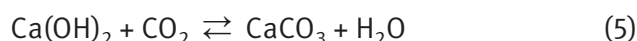


El hidróxido de calcio es transportado neumáticamente al reactor CFB, ingresa por la parte inferior y entra en contacto con el gas de combustión. En el reactor se pulveriza agua para humidificar y enfriar el gas de combustión, lo que mejora el proceso de remoción del  $\text{SO}_2$ . Se debe controlar la cantidad de agua que se agrega para que la temperatura del gas a la salida del reactor esté unos 20 grados por debajo de la temperatura de saturación adiabática del gas.

La cal apagada reacciona con los  $\text{SO}_x$  para producir sulfitos y sulfatos hidratados.

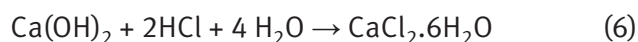


La reacción que predomina en este proceso es la (2). Una pequeña proporción del hidróxido de calcio reacciona con el dióxido de carbono para formar carbonato de calcio.



Todo el  $\text{HCl}$  que pueda estar presente en el gas de combustión reaccionará con el hidróxido de calcio para formar el cloruro de calcio hexahidrato.

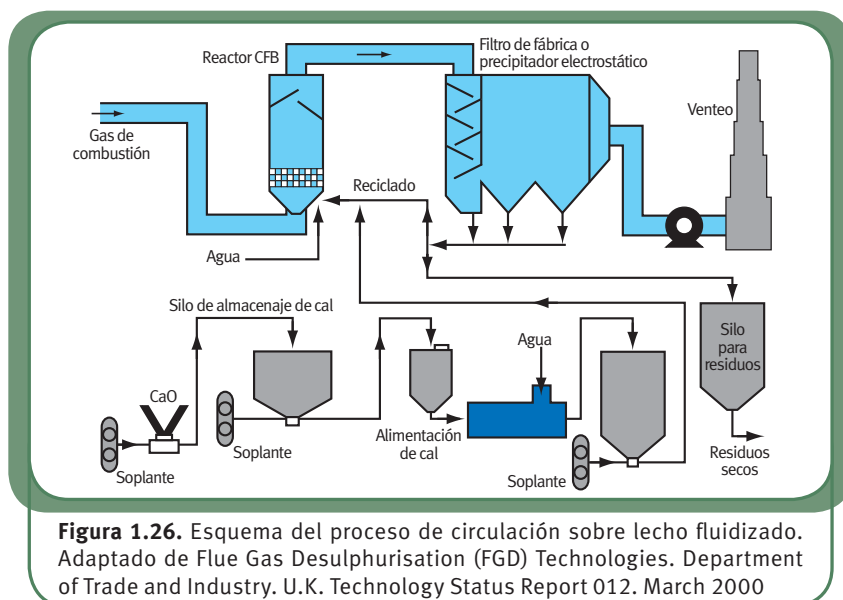




En la parte superior del reactor hay un dispositivo para eliminar nieblas que atrapa las pequeñas gotas de agua que pueden acompañar al gas ya exento de SO<sub>x</sub> y HCl. Este gas contiene porcentajes apreciables de material particulado que es retenido en un dispositivo para atrapar partículas sólidas. El resto de material sólido que el gas arrastra se separa en un precipitador electrostático o en un filtro de fábrica y se impulsa por un ventilador hacia la chimenea.

Por la parte inferior del reactor se extraen los subproductos sólidos, que conjuntamente con los sólidos recogidos por el precipitador, se envían a un silo.

El proceso de circulación sobre lecho fluidizado logra una muy alta eficiencia en la remoción del SO<sub>2</sub>, aún con una concentración muy alta de SO<sub>2</sub> en el gas de combustión. Así, por ejemplo, una planta de Alemania logra remover el 97% de SO<sub>2</sub> que entra al proceso con una concentración de 13.000 mg/m<sup>3</sup>N. Algunas plantas con menor porcentaje de SO<sub>2</sub> en el gas de entrada logran remover más del 99%.



#### 4.35. Proceso a spray seco

El proceso a spray seco, es uno de los procesos FGD que más se emplean. En este proceso se inyecta una lechada concentrada de cal apagada en el gas de combustión para que reaccione con sustancias ácidas, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HCl, y las separe del gas. Los productos finales forman una mezcla seca de las respectivas sales de calcio.

El dispositivo principal de una planta a spray seco lo constituye el desecador pulverizador, del cual hay una gran variedad de diseños. A él ingresa el gas de combustión caliente donde entra en contacto con una dispersión muy fina de cal y otros subproductos provenientes de un rociador-pulverizador que gira a alta velocidad. Este contacto remueve más del 95% del SO<sub>2</sub> y la casi totalidad del SO<sub>3</sub> y el HCl presentes en el gas de combustión. Del reactor, el gas es llevado a un filtro o un precipitador electrostático antes de ser impulsa-

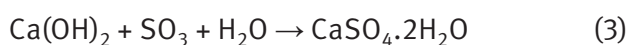
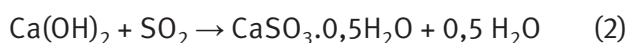
do hacia la chimenea.

El material absorbente de partida es, generalmente, la cal viva. Esta es apagada en planta con exceso de agua para producir una lechada concentrada de cal. Esta lechada se mezcla con los subproductos del proceso antes de ser bombeada al atomizador rotatorio. El agua de la lechada se vaporiza en contacto con el gas de combustión caliente, mejorando así la remoción del  $\text{SO}_2$  y de los sólidos particulados. La cantidad de agua se controla de modo tal que la temperatura en el reactor esté unos 20 grados por debajo de la temperatura de saturación adiabática del gas. Así, si el combustible que se quema es carbón bituminoso se trata de mantener la temperatura a 70 - 75 °C. Las reacciones químicas que tienen lugar son:

La hidratación del óxido de calcio forma la lechada de cal apagada.

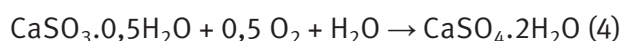


Cuando las gotas de la lechada entran en contacto con el gas de combustión se vaporizan, los  $\text{SO}_x$  se disuelven en el vapor de agua y reaccionan con el hidróxido de calcio para formar sulfito de calcio hemihidratado y yeso.

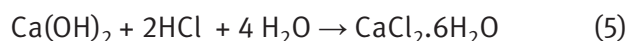


Estas son las principales reacciones que ocurren. No obstante, también tienen lugar las siguientes reacciones:

Una fracción del sulfito de calcio se oxida con el oxígeno presente en el gas para formar sulfato de calcio dihidrato.



Todo el  $\text{HCl}$  presente en el gas reacciona con el hidróxido de calcio para formar cloruro de calcio hexahidrato.

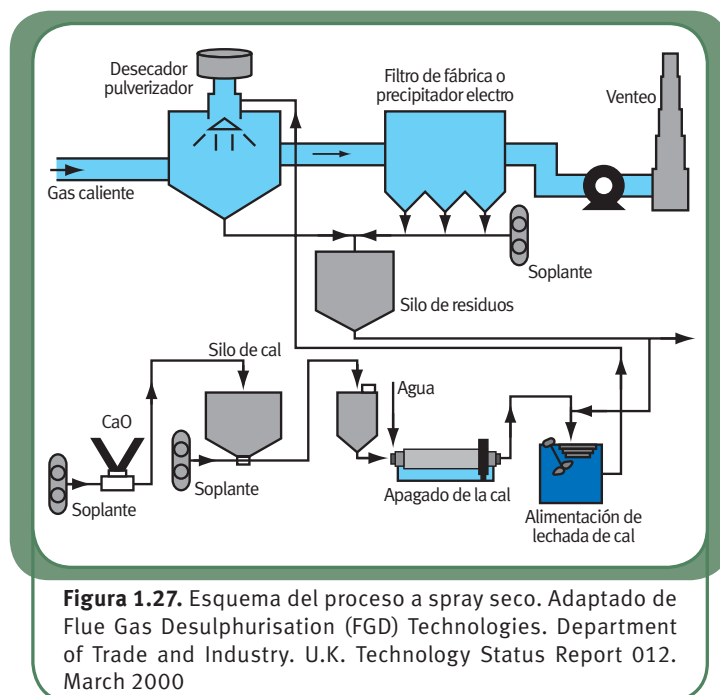


La presencia de cloro en el combustible (o de cloruros en el agua del proceso) mejora tanto la remoción del  $\text{SO}_2$  como la separación del polvo. Parece que esto se debe a la formación de cloruro de calcio que, siendo higroscópico, ayuda a mantener una alta humedad sobre las partículas de absorbente. Esa humedad alta facilita el contacto de las partículas con el gas, a la vez que mejora la velocidad de reacción del  $\text{SO}_2$  con el hidróxido de calcio.

Los subproductos sólidos del proceso, incluyendo los sólidos particulados que arrastra el

gas de combustión, son transportados desde el fondo del precipitador a un silo antes de ser despachados.

Existe otro proceso similar llamado “Duct spray-dry” que difiere del que acabamos de reseñar en que se omite el rociador rotatorio y la lechada de cal se rocía directamente desde la parte superior del reactor.



**Figura 1.27.** Esquema del proceso a spray seco. Adaptado de Flue Gas Desulphurisation (FGD) Technologies. Department of Trade and Industry. U.K. Technology Status Report 012. March 2000

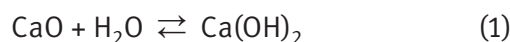
#### 4.36. Inyección del absorbente en el horno

La inyección de absorbente en el horno es uno de los procesos FGD secos más comunes. Este proceso se ha desarrollado para grados de desulfuración moderados y tiene como ventaja su bajo costo de capital. Como su nombre lo indica, involucra la inyección de hidróxido de calcio en la cavidad del horno para absorber el  $\text{SO}_2$ . El absorbente gastado se extrae con los sólidos particulados en un precipitador electrostático o en un filtro de fábrica. El material, así extraído, es una mezcla de cenizas y compuestos de calcio.

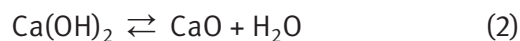
El proceso fue investigado en la década de 1950 y modificado en la década de 1970. Uno de los países donde más se aplica es Polonia. Consiste en introducir en el horno, mediante soplantes, hidróxido de calcio. El hidróxido de calcio se prepara agregando la cantidad estequiométrica de agua a la cal viva para que el producto esté seco. La entrada se ubica de modo que el absorbente caiga sobre los quemadores. Esto remueve hasta el 70% del  $\text{SO}_2$  del gas de combustión. El gas así depurado pasa a través de un calentador de aire hacia un precipitador electrostático y es impulsado por un ventilador hacia la chimenea. Antes de ingresar al precipitador, el gas de combustión se humidifica para facilitar la extracción del polvo. El caudal de agua se regula de modo de mantener una temperatura 30 grados menor que la correspondiente a la saturación adiabática del gas. Así, por ejemplo, cuando se quema carbón bituminoso la temperatura del gas húmedo debe ser 75 - 80 °C. Como a estas temperaturas el gas no está saturado con vapor de agua, no se requiere un calentamiento adicional antes del venteo.

Las reacciones químicas que ocurren durante este proceso son:

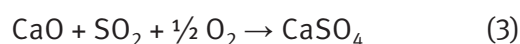
la hidratación de la materia prima, óxido de calcio con cantidad estequiométrica de agua para producir hidróxido de calcio como polvo seco.



Cuando se inyecta el hidróxido de calcio sobre los quemadores, donde la temperatura ronda los 1.100 °C, se produce la descomposición del hidróxido de calcio.

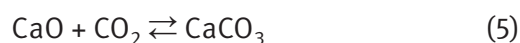


El SOx presente en el gas de combustión reacciona con el óxido de calcio y el oxígeno del aire insuflado produciendo sulfato de calcio anhidro.

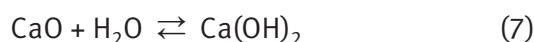


Por las condiciones imperantes en el horno, la formación de sulfito de calcio es escasa o nula.

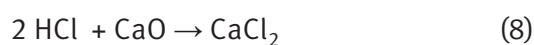
Cuando las partículas sólidas atraviesan las zonas más frías del conducto de los gases de combustión, parte del óxido de calcio que no ha sido usado reacciona con el dióxido de carbono para formar carbonato de calcio.



En la sección de humidificación, parte del sulfato de calcio y parte del óxido de calcio se “hidratan”.



En el horno, el HCl presente en el gas de combustión forma cloruro de calcio anhidro.



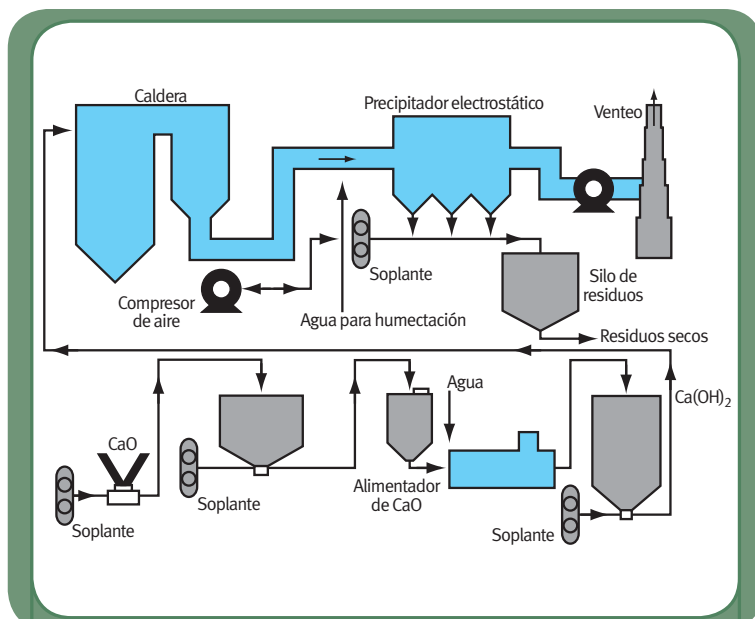
El cloruro de calcio anhidro, se hidrata en la sección de humidificación.



Nótese que: en el proceso, la cal se apaga antes de entrar al horno, reacción (1), y luego se descompone en el horno, reacción (2). La razón de efectuar este proceso, en lugar de inyectar directamente CaO en el horno, es lograr que en el horno se formen partículas porosas de CaO, que es el absorbente activo, mientras que el Ca(OH)<sub>2</sub> no lo es. El rango de temperaturas al cual el CaO es efectivo como absorbente del SO<sub>2</sub> producido en la combustión de carbón es 870 - 1.200 °C. En ese rango, la reacción predominante es la (3). A temperaturas más bajas que el límite inferior la velocidad de la reacción (3) es tan baja, que buena parte del SO<sub>2</sub>

no es absorbida. A temperaturas mayores de 1.200 °C, comienza la descomposición del sulfato de calcio. Además, se debe ubicar el punto de inyección del  $\text{Ca(OH)}_2$  de modo de evitar que por una temperatura demasiado alta, comience la sinterización del óxido de calcio, lo que reduce su capacidad de absorción.

La naturaleza fuertemente alcalina del  $\text{Ca(OH)}_2$  puede formar escorias sobre las paredes del horno y de los conductos del gas que dificulten la transmisión de calor a través de las paredes. Por ello se requieren varios soplantes para la remoción de esas partículas.

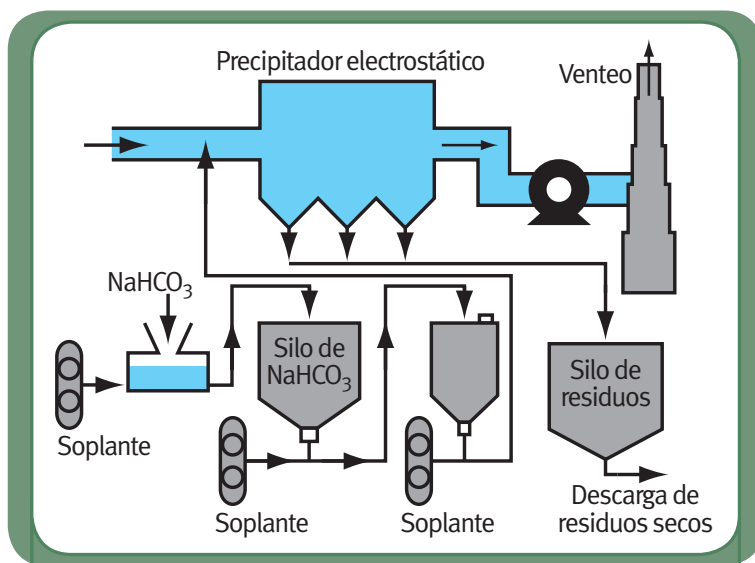


**Figura 1.28.** Esquema del proceso de inyección del absorbente en el horno. Adaptado de Flue Gas Desulphurisation (FGD) Technologies. Department of Trade and Industry. U.K. Technology Status Report 012. March 2000

Si bien este proceso es uno de los que tienen menor costo de instalación, su costo de operación es bastante más alto que el de otros procesos debido a la poca eficiencia en el uso de absorbente. Este no puede separarse de las cenizas, por lo que toda la mezcla debe ser desechada.

#### 4.37. Proceso de inyección de bicarbonato de sodio

Este proceso involucra la inyección directa de bicarbonato anhidro en el conducto de los gases de combustión después de que estos pasan por el precalentador de aire. El bicarbonato de sodio reacciona con todo compuesto de carácter ácido, lo que permite separar  $\text{SO}_x$  y  $\text{HCl}$  como las respectivas sales. Los productos finales son mezclas de diversas sales de sodio y cenizas.

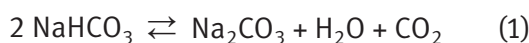


**Figura 1.29.** Esquema del proceso de inyección de bicarbonato de sodio

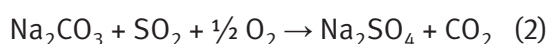
Este proceso es apropiado para aquellas aplicaciones en las que se requiere un moderado grado de desulfuración con bajo costo de capital, si bien debe notarse que el reactivo en sí, el bicarbonato de sodio, es relativamente caro.

El bicarbonato de sodio, como polvo muy fino, es inyectado neumáticamente en la corriente de los gases de combustión con lo que se separa hasta el 70% del  $\text{SO}_2$  presente. También se elimina buena parte del  $\text{SO}_3$  y  $\text{HCl}$ , luego la corriente gaseosa es llevada a un precipitador electrostático o a un filtro de fábrica, donde se atrapan los sólidos particulados y las cenizas volantes. Finalmente, un ventilador en el conducto de los gases los impulsa al ambiente a través de la chimenea. En este proceso no se requiere la inyección de agua. Al no enfriarse, el gas de combustión no requiere ser recalentado antes de salir por la chimenea. Las reacciones químicas que ocurren durante este proceso son:

La descomposición del bicarbonato al intercambiar calor con los gases de combustión.



El carbonato de sodio reacciona con el  $\text{SO}_2$  y el oxígeno presentes en el gas de combustión.



Si se inyecta directamente carbonato de sodio, la eficiencia en la separación del  $\text{SO}_2$  es menor. Esto se debe, probablemente, a que la descomposición del bicarbonato en el conducto de los gases da lugar a un carbonato con mayor superficie específica.

Este proceso se aplica en varias centrales de carbón de los Estados Unidos cuyas potencias eléctricas de salida van de los 85 a los 575  $\text{MW}_e$ . En el Reino Unido se aplica en una central de 1.200  $\text{MW}_e$ .

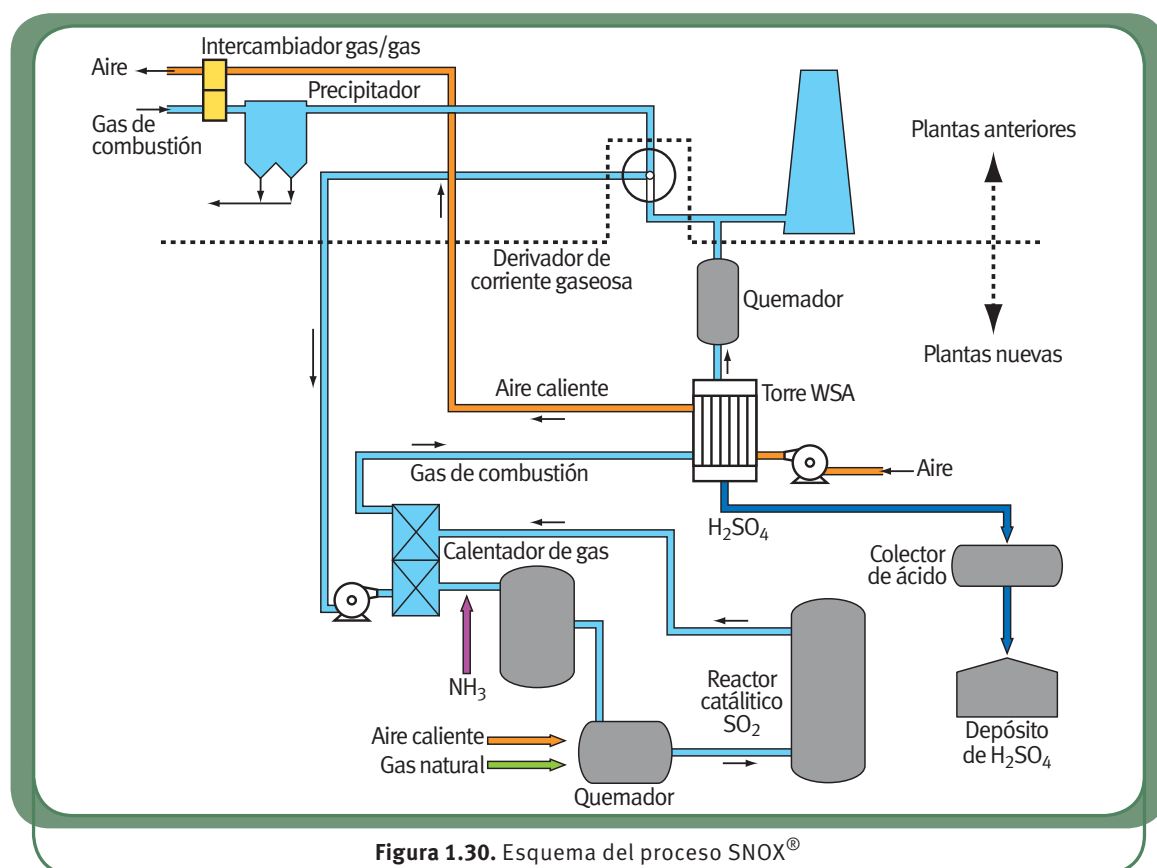
#### 4.38. Sistemas que separan $\text{SO}_x$ y $\text{NO}_x$

En los gases de combustión suelen estar presentes también óxidos de nitrógeno. Dadas las regulaciones sobre el control de emisiones, es altamente deseable eliminar los  $\text{SO}_x$  y los  $\text{NO}_x$  en un solo proceso. Sin embargo, si bien ambos son componentes ácidos y, por lo tanto, capaces de reaccionar con una gran variedad de materiales alcalinos se presentan diversas dificultades técnicas que hacen que ambos tipos de contaminantes se separen por procesos separados. En los últimos años se han propuesto varios métodos para separar  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$  en un mismo proceso, de los cuales el llamado  $\text{SNOX}^\circ$ , desarrollado por Haldor Topsoe ha demostrado, a escala industrial, ser aplicable con éxito para la reducción de estos contaminantes.

El proceso  $\text{SNOX}^\circ$  involucra la reducción catalítica del  $\text{NO}_x$ , en presencia de amoníaco seguida por una oxidación catalítica de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ .

El gas de combustión pasa a través de un eficiente filtro de fábrica o de un precipitador electrostático e ingresa a un intercambiador de calor rotatorio. Al mismo intercambiador ingresa gas de combustión proveniente del convertidor catalítico de  $\text{SO}_2$ . Los gases calientes entran en un convertidor catalítico de óxidos de nitrógeno DENOX® donde, al reaccionar con amoníaco, los óxidos de nitrógeno se reducen a nitrógeno. La mezcla gaseosa que sale de este convertidor es precalentada en un quemador e ingresa al convertidor de  $\text{SO}_3$ , donde el  $\text{SO}_2$  se oxida catalíticamente a  $\text{SO}_3$ . Luego de pasar nuevamente por el intercambiador de calor rotatorio, los gases que contienen  $\text{SO}_3$  pasan a través de un novedoso sistema WSA<sup>9</sup> de condensador de tubos de vidrio en el cual el  $\text{SO}_3$  reacciona con agua formando ácido sulfúrico vapor para luego condensarse formando ácido sulfúrico líquido concentrado. El calor de reacción se aprovecha haciendo circular aire a través del condensador. El aire caliente se utiliza en parte para precalentar el gas de combustión que sale de la caldera e ingresa aún caliente en el proceso de combustión del carbón.

El proceso completa, prácticamente, la separación de todas las partículas sólidas de la corriente gaseosa, ya sea porque las captura el catalizador o en la etapa de formación del ácido sulfúrico.



En una prueba en la central termoeléctrica de la Edison ubicada en Niles, Ohio (USA) que funcionó con un carbón bituminoso que contenía 2,9% de azufre, el proceso SNOX® operó con una eficiencia de separación de SO<sub>2</sub> superior al 95% reduciendo la emisión de SO<sub>2</sub> a alrededor de 0,25 lb/106 Btu, muy por debajo del límite establecido para la Fase II de las

<sup>9</sup> WSA: Wet Sulfuric Acid.



Clean Air Act Amendments (1,2 lb/10<sup>6</sup> Btu). La concentración del ácido sulfúrico producido fue de 94,7% superior al 93,2% de los estándares. El ácido cumplió con todas las especificaciones técnicas del Gobierno de los EE.UU. La concentración de NO<sub>x</sub> emitido a través de la chimenea fue inferior a 0,10 lb/10<sup>6</sup> Btu (eficiencia del 98,5%) valor considerablemente inferior a las disposiciones de la Fase II de la Clean Air Act Amendments (0,86 lb/10<sup>6</sup> Btu). Hay centrales térmicas operando con el proceso SNOX® en Dinamarca, Italia, República Checa, Japón y los EE. UU. En este último país se ha instalado bajo el Clean Coal Technology Demonstration Program del Departamento de Energía (USDOE).

A lo largo de estas secciones, vimos un panorama de los principales métodos para reducir la emisión de SO<sub>x</sub> a la atmósfera. Si bien se han ido estableciendo legislaciones cada vez más rigurosas para el control de emisiones y se han intensificado los esfuerzos para mejorar la tecnología que preserve un aire más limpio, aún hoy la emisión de SO<sub>x</sub> supera las treinta millones de toneladas anuales, con el consiguiente efecto devastador sobre el ambiente y la salud de la población. Centrales térmicas, destilerías de combustibles líquidos y sólidos, vehículos que funcionan con gas oil o con fuel oil, la industria minera, las industrias que usan el azufre como materia prima, contribuyen, en mayor o menor medida, a la polución ambiental. Solo con el esfuerzo mancomunado de gobiernos, industrias y la población podrá mitigarse la contaminación ambiental.

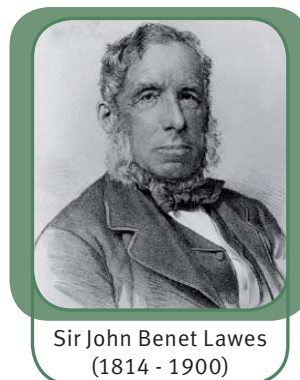
#### 4.38.1. Principales aplicaciones del ácido sulfúrico

Alrededor del 60% del ácido sulfúrico que se produce en el mundo se emplea para elaborar fertilizantes fosfatados a través del ácido fosfórico, que es un producto intermedio. En estos procesos se hace reaccionar ácido sulfúrico con materiales que contengan fosfatos obteniéndose diversos productos, como el superfosfato simple, que contiene fosfato monocalcico y sulfato de calcio, y el superfosfato triple, que contiene 45 - 50% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que es un material prácticamente exento de sulfato de calcio. En este caso la acidificación del material fosfático se realiza con ácido fosfórico. No obstante, el sulfato de calcio cumple una función no despreciable en el abonado del suelo.

##### ¿Sabía Ud que...

*la industria de los fertilizantes nace en 1842, cuando el industrial inglés Sir John Benet Lawes, patentó el primer método para solubilizar con ácido sulfúrico el fosfato de calcio obtenido de los huesos?*

*La producción industrial de este fertilizante, el primer superfosfato, comenzó en Deptford en 1843. Con Henry Gilbert, un químico especializado en agricultura, Lawes fundó ese mismo año el Rothamstead Laboratory (que luego sería la Estación Experimental*

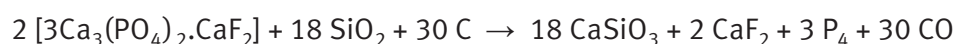


Sir John Benet Lawes  
(1814 - 1900)

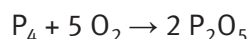
*Rothamstead) donde se hicieron gran cantidad de trabajos experimentales sobre el crecimiento de las plantas y la acción de los fertilizantes sobre su crecimiento.*

#### 4.38.2. Producción de ácido fosfórico

En la fabricación del ácido fosfórico se utilizan diversas materias primas. En algunos casos, se obtiene a partir del fósforo elemental. Este proceso es caro porque requiere una reducción de una fluorapatita, por ejemplo,  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  con coque en presencia de sílice.



La reducción se lleva a cabo en hornos eléctricos a temperaturas del orden de los 1.500 °C. El fósforo volátil se separa y se oxida con aire dando  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Una reacción posterior con agua forma el ácido fosfórico.



El ácido fosfórico obtenido de esta manera se llama “ácido fosfórico térmico”. Tiene un costo de energía muy elevado. Para ciertos usos (elaboración de detergentes, pastas dentífricas, productos farmacéuticos, bebidas gaseosas, acidulante de alimentos, etc.) sólo está permitido el uso de ácido fosfórico “térmico” porque no contiene los contaminantes usuales (fluoruros, compuestos de cadmio, de mercurio, de arsénico, de cobre, de plomo, etc.) que suele tener el ácido fosfórico producido a partir de rocas fosfóricas.

Existen algunas plantas que elaboran ácido fosfórico a partir de huesos del ganado. Luego de separar la grasa con solventes, se extraen las proteínas que dan la llamada gelatina de huesos y la cola. El residuo que queda de estas operaciones contiene 30 - 35% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 1% de nitrógeno. Una vez seco, se muele para transformarlo en “superfosfato cálcico”. Esta materia prima se puede utilizar para obtener ácido fosfórico por reacción con ácidos.

Los métodos que más se usan emplean minerales de fósforo que son descompuestos por acción de ácidos. Estos tipos de métodos, y los que se obtienen a partir de huesos, se denominan “húmedos”. Los procesos húmedos se diferencian según si el ácido usado sea nítrico, clorhídrico o sulfúrico. De estos tres, el ácido sulfúrico es el que produce la sal menos soluble y más fácil de separar del ácido fosfórico.

Hay tres tipos de procesos húmedos que emplean ácido sulfúrico. Ellos se distinguen por la forma en que se obtiene el principal subproducto: sulfato de calcio. El sulfato de calcio puede obtenerse como anhidrita, como hemihidrato o como dihidrato. A su vez, los procesos se clasifican según se obtengan los productos finales: en una o en varias etapas.

Los procesos más comunes son:

- Proceso “dihidrato”.
- Proceso “hemihidrato”.
- Proceso “di-hemihidrato” (en dos etapas).
- Proceso “hemi-di-hidrato” (en una sola etapa).
- Proceso “hemi-di-hidrato” (en dos etapas).

Para un mismo tipo de proceso, la tecnología difiere según las diferentes clases de rocas fosfóricas y la forma de disponer del yeso producido. En cambio, el almacenamiento y transporte del ácido fosfórico es el mismo para todos los métodos de producción.

Hoy en día, la fuente más importante para la obtención de ácido fosfórico son las apatitas (hidroxiapatita  $(\text{Ca}_5[(\text{OH})(\text{PO}_4)_3])$ , carbonato-hidroxiapatita  $(\text{Ca}_5[(\text{OH},\text{O})(\text{PO}_4\text{CO}_3)_3])$ , etc.) y las fluorapatitas (fluorapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$ , fluorcafita  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Na})_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ , francolita  $\text{Ca}_{10}(\text{F},\text{OH})_{2+x}(\text{PO}_4)_{6+x}(\text{CO}_3)_x$ , etc.) siendo estas últimas más abundantes que las apatitas. Las fluorapatitas predominan en las rocas ígneas, mientras que otros compuestos de fósforo predominan en las rocas sedimentarias. En los depósitos sedimentarios se encuentran minerales y rocas derivados de la metamorfosis de animales y, por lo tanto, contienen también productos orgánicos. En los estratos de esos depósitos sedimentarios, los materiales que contienen fosfatos se encuentran asociados con otras sustancias de origen mineral con los que se suelen combinar en distintas proporciones, por lo que los fosfatos de esos yacimientos tienen composiciones diferentes, aún proviniendo de la misma fuente.

El porcentaje de fosfatos en la roca varía entre el 73 y el 85%. En esos fosfatos, el porcentaje de  $\text{P}_2\text{O}_5$  oscila entre el 33,4% (por ejemplo en Khouribga, Marruecos) y 36,8% (Senegal). El flúor presente en los fosfatos varía entre 2,2% (Phalaborwam, South Africa) y el 4,0 (Florida, USA).

En 1998, la US Geological Survey estimó que las reservas mundiales de rocas fosfóricas (explotables económicamente en las condiciones actuales) son de 11.000 millones de toneladas, con una reserva de base que podría aprovecharse en un futuro) de alrededor de 33.000 millones de toneladas. La mayor parte de esas reservas se encuentra en Marruecos. Sus reservas explotables son de 5.900 millones de toneladas y tiene reservas de base del orden de los 21.000 millones de toneladas.

En la República Argentina hay unos dieciocho depósitos de rocas fosfáticas, tanto de apatitas (como en la mina Aguilar (Jujuy), en los Nevados de Palermo (El quemado, Salta), en San Francisco de los Andes (San Juan), en Los Cóndores (Concarán, San Luis)) y de fluorapatitas (como los de Cerro Blanco, en las proximidades de Tanti (Córdoba)). El bajo contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$  y el hecho de estar localizados lejos de las principales áreas de consumo han desalentado la producción local de superfosfatos por lo que a la fecha todos los fertilizantes fosfatados se importan. Sin embargo, entre marzo y abril de 2006 la compañía Bunge Argentina comenzó a construir una planta para la producción de superfosfatos en el predio de su nuevo puerto de Ramallo, inaugurado en septiembre de 2005. También, la compañía

Mosaic, de Cargill, está construyendo en el puerto General San Martín (San Lorenzo; Santa Fé) una planta para la producción de superfosfato simple.

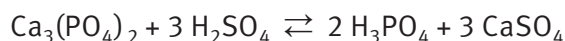
El fosfato tricálcico es tan poco soluble en agua, que es totalmente inútil para emplearlo como fertilizante. Por ello, las rocas fosfóricas se tratan con ácido a los efectos de obtener productos solubles. De acuerdo con la relación entre las concentraciones de ácido y  $P_2O_5$  se obtienen diversos productos, según el orden creciente de esa relación se obtiene:

$Ca_3(PO_4)_2$	$[3CaO, P_2O_5]$	fosfato tricálcico
$Ca(HPO_4)$	$[2CaO, P_2O_5, H_2O]$	fosfato dicálcico
$Ca(H_2PO_4)_2$	$[CaO, P_2O_5, 2 H_2O]$	fosfato monocálcico
$H_3PO_4$	$[P_2O_5, 3 H_2O]$	ácido fosfórico

El flúor presente en la roca da HF.

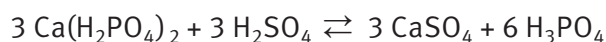
De los cuatro productos listados, sólo los dos últimos son lo suficientemente solubles para tener aplicación como fertilizante. Si bien se ha ensayado fertilizar con soluciones diluidas de ácido fosfórico, este ácido se emplea para obtener fosfato monocálcico de alta concentración. Por lo que nos referiremos primero a los métodos de obtención de ácido fosfórico.

La química de los procesos húmedos para obtener ácido fosfórico es muy sencilla. El fosfato tricálcico de la roca fosfórica reacciona con el ácido sulfúrico concentrado para dar ácido fosfórico y sulfato de calcio.



Usualmente, el sulfato de calcio insoluble se separa de la solución por filtración.

La reacción de la roca fosfórica se autolimita debido a que el sulfato de calcio precipita formando una capa muy fina sobre la superficie de las partículas de la roca. Para reducir este problema a un mínimo, se hace recircular el ácido fosfórico sobre la roca fosfórica para convertir el porcentaje máximo posible de fosfato tricálcico del mineral en fosfato monocálcico, que es soluble, y precipitar el sulfato de calcio con ácido sulfúrico.



El sulfato de calcio se obtiene en varias formas cristalinas que dependen de las condiciones de temperatura, de la concentración de  $P_2O_5$  y de la concentración de sulfato libre.

Las condiciones de operación se eligen de modo tal que el sulfato de calcio precipite como dihidrato o como hemihidrato. En el primer caso, la temperatura de trabajo es de 70 - 80 °C y el producto contiene 26 - 32% de  $P_2O_5$ . Para que el sulfato de calcio se forme

como hemihidrato la temperatura del proceso es mayor, 90 - 110 °C y el producto contiene 40 - 52% de  $P_2O_5$ .

La roca fosfórica contiene muchas impurezas de naturaleza y proporciones variables ( $U_3O_8$ , As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, tierras raras, etc.) cuyos efectos nocivos pueden manifestarse durante la reacción, aunque en la mayoría de los casos dificultan la operación de filtración y alteran las propiedades del producto ácido.

El flúor es un elemento que está presente en la mayoría de las rocas fosfóricas. Su concentración oscila entre el 2 y el 4%. Durante el proceso de conversión a ácido fosfórico, se transforma en fluoruro de hidrógeno, pero debido a la presencia de sílice en la ganga se convierte en ácido hexafluorosilícico  $H_2SiF_6$ . La presencia en la ganga de otros elementos, como el magnesio o el aluminio, provoca la formación de otros compuestos ( $MgSiF_6$ ,  $H_3AlF_6$ ). Una fracción de los compuestos de flúor, que depende de las condiciones operativas, se desprende como vapor y el resto queda disuelto en el medio ácido. Según la naturaleza de las impurezas presentes, una parte de los compuestos de flúor que no escapan como vapor precipita rápidamente y se separa en la operación de filtrado, mientras que el resto contribuye a la formación de los fangos en el producto ácido. Luego del filtrado, al concentrar el producto ácido, se vaporizan otros compuestos volátiles de flúor.

### 4.38.3. El proceso dihidrato

El proceso dihidrato es el más difundido en el mundo ya que ofrece, entre otras, las siguientes ventajas:

- no hay limitaciones debido a la calidad de las rocas fosfáticas;
- opera a temperaturas relativamente bajas;
- la puesta en marcha y la parada de producción son relativamente sencillas;
- se pueden emplear rocas húmedas con en consiguiente ahorro de costos de desecación.

Estas ventajas compensan los costos comparativamente mayores debido al mayor consumo de energía durante la etapa de concentración y la pérdida de 4 - 6% de  $P_2O_5$  debido a la cocristalización con sulfato de calcio. El producto obtenido contiene 26 - 32% de  $P_2O_5$ .

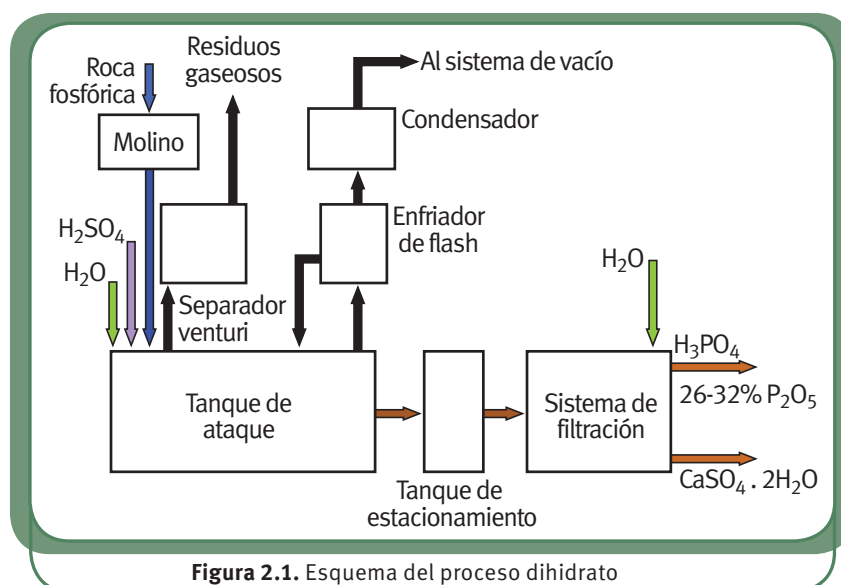


Figura 2.1. Esquema del proceso dihidrato

El proceso dihidrato comprende cuatro etapas: molienda, reacción, filtración y concentración.

**Molienda:** algunas clases comerciales de rocas fosfóricas no requieren molienda, si el 60 - 70% de sus partículas tienen un tamaño inferior a  $150\mu$ . Otras rocas fosfóricas requieren una reducción del tamaño de sus partículas, por lo que deben ser molidas en molinos a bolas o a rodillos. Ambos tipos de rodillos pueden operar con rocas secas o húmedas.

**Reacción:** el fosfato tricálcico reacciona con ácido sulfúrico dando ácido fosfórico y sulfato de calcio. El reactor mantiene una agitación continua del volumen de reactantes que circulan. Si bien hay muchos procesos en los que la mezcla reaccionante pasa por varios reactores, la tendencia actual es hacerla pasar por un único tanque que está dividido interiormente en compartimientos que equivalen a reactores separados. Se regulan las condiciones de operación para obtener un producto con 26 - 32% de  $P_2O_5$  manteniendo la temperatura entre 70 y 80 °C. Para ello, se utiliza un enfriador de flash que, además, separa los gases de la lechada, lo que facilita su bombeo. La temperatura puede controlarse también mediante un sistema de enfriamiento por circulación de aire.

**Filtración:** esta etapa separa el ácido fosfórico del sulfato de calcio hidratado. Se generan cinco toneladas de yeso por cada tonelada de ácido fosfórico (como  $P_2O_5$ ) producido. El sistema de filtrado debe operar a una velocidad tal que el régimen del proceso total sea estacionario. La separación inicial es seguida por, al menos, dos etapas de lavado para asegurar la máxima recuperación del ácido fosfórico. La única manera de lograr una separación aceptable del sulfato de calcio a una velocidad de filtrado razonable es efectuar la filtración bajo presión o al vacío, siendo este último método el que se usa en la mayoría de los casos. Al final del proceso de lavado, el líquido debe separarse de la torta filtrada tan rápido como sea posible. Esa torta debe descargarse y la tela debe lavarse eficientemente para arrastrar cualquier sólido que, de otro modo, perjudicarían las filtraciones posteriores. Durante la descarga de la torta debe suspenderse el vacío e, inclusive, es beneficioso insuflar aire en dirección opuesta para desalojar todo resto sólido del filtro. Las diferencias de presión entre la filtración al vacío y el lavado a presión atmosférica se mantienen enviando los filtrados a tanques barométricos que se encuentran a un nivel lo suficientemente por debajo de la superficie del líquido.

**Concentración:** se han usado concentradores de contacto directo en los cuales la evaporación ocurre por

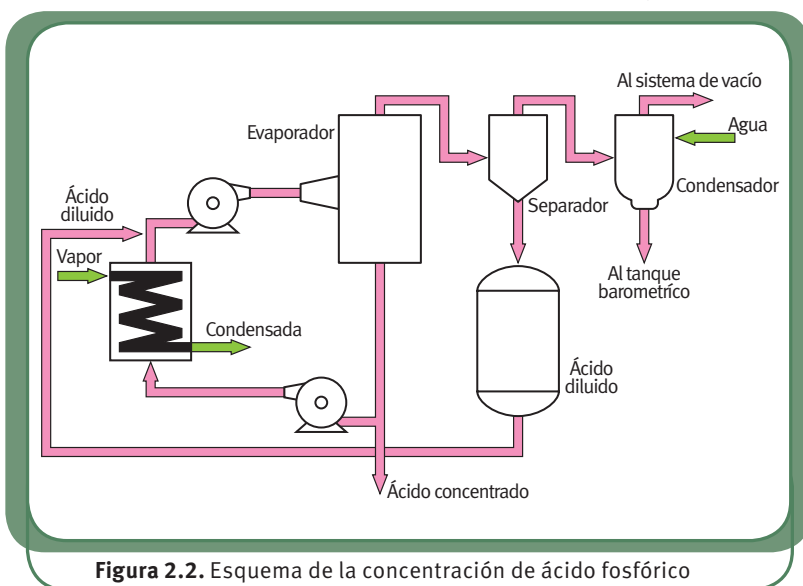


Figura 2.2. Esquema de la concentración de ácido fosfórico

el contacto del ácido con los gases de combustión provenientes de un quemador. También se usan sistemas indirectos de transferencia de calor. La figura 2.2 esquematiza la concentración del ácido fosfórico.

#### 4.38.4. Proceso hemihidrato

En este proceso se eligen las condiciones de modo que el sulfato de calcio precipite como  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Esto permite producir directamente un ácido con 45 - 50% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  con un ahorro sustancial en el consumo de energía. Las etapas son similares al proceso dihidrato aunque, generalmente, no se requiere la molienda del mineral fosfórico porque permite operar con tamaños de partículas mayores. El ácido obtenido por este proceso tiende a contener menores cantidades de sulfatos y fosfatos de aluminio disueltos. Los cristales de sulfato de calcio hemihidrato son más pequeños, lo que dificulta la operación de filtración. Los volúmenes de agua que se utilizan en el proceso están restringidos por la necesidad de que el sulfato de calcio precipite como hemihidrato, esto contribuye a una mayor proporción de fosfatos insolubles en el material a filtrar y a una menor recuperación de  $\text{P}_2\text{O}_5$  por lavado de la torta filtrada. La mayor concentración de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en la torta, provoca que esta sea más ácida de la torta de yeso, además, en ella hay mayor concentración de fluoruros y cadmio. Otro de los inconvenientes que presenta el proceso hemihidrato, comparado con el dihidrato, es la mayor corrosión en los equipos provocada por la mayor temperatura (100 °C) y la mayor concentración de ácido.

#### 4.38.5. Procesos de recristalización<sup>10</sup>

Las mejores eficiencias de los procesos que acabamos de comentar son de 94 - 96% y 90 - 94% del  $\text{P}_2\text{O}_5$  para procesos dihidrato y hemihidrato, respectivamente. Las pérdidas de  $\text{P}_2\text{O}_5$  quedan retenidas en la torta de sulfatos, esto puede ocasionar trastornos con la descarga o el uso de los subproductos. Se han desarrollado varios métodos para recuperar parte del  $\text{P}_2\text{O}_5$  por recristalización, en los que se transforma el hemihidrato en dihidrato.

#### 4.38.6. Control de emisiones de contaminantes y disposición de residuos

Tanto los efluentes gaseosos como los líquidos, provenientes de todos los procesos, requieren tratamientos para eliminar, o al menos reducir, los contaminantes.

Al cabo del proceso, el flúor contenido en la roca fosfática (2 - 4%) se distribuye entre el producto ácido, la torta de sulfato de calcio, los vapores que salen del reactor (y del evaporador si el ácido necesita ser concentrado).

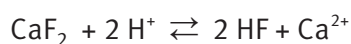
Una distribución típica del flúor en los procesos dihidrato e hidrato es:

<sup>10</sup> Dado que el tema principal de estas secciones es el empleo de ácido sulfúrico para la obtención de fertilizantes, se omiten los detalles sobre los métodos de recristalización para recuperar el  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Los mismos pueden consultarse en "Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. Booklet N° 4 "Production of Phosphoric Acid" EFMA. Bruselas. (2000).

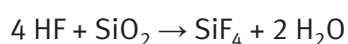


	Procesos dihidrato %	Procesos hemihidratos %
Ácido	15	12
Fosfoyeso	43	50
Gases de salida del reactor	5	8
Vapor del enfriador de flash	2	30
Vapor del concentrador	35	-

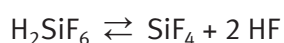
Al acidificar la roca fosfórica con ácido sulfúrico, el flúor contenido se libera como fluoruro de hidrógeno.



En presencia de sílice, el fluoruro de hidrógeno reacciona rápidamente para dar ácido hexafluorosilícico vía tetrafluoruro de silicio como producto intermedio.



El ácido hexafluorosilícico puede descomponerse por acción del calor para dar dos productos volátiles: tetrafluoruro de silicio y fluoruro de hidrógeno.



En los procesos dihidrato, el calor que se libera durante la acidificación es, generalmente, menor al requerido para provocar esta descomposición. La mayor parte de los compuestos volátiles de flúor se producirán en el concentrador del ácido fosfórico diluido (26 - 32% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). En los evaporadores al vacío, las condiciones de presión reducida y las altas temperaturas causan la descomposición del ácido hexafluorosilícico.

En los procesos hemihidrato la mayor parte del flúor se libera durante el proceso de acidificación. El fluoruro producido en la reacción sale del reactor con el agua del condensador o, si el sistema opera con enfriamiento por circulación de aire o enfriamiento de flash, con el aire de enfriamiento. En este último caso, se debe instalar un sistema de lavado de gases.

Para evitar el venteo de los compuestos de flúor se han desarrollado diversos sistemas de separación por lavado de gases. Estos sistemas difieren tanto en sus diseños constructivos como en el tipo de líquido de lavado empleado. Los más usados son las torres de spray que operan a presión ambiental. En ellas se recoge un líquido que tiene hasta un 22% de ácido hexafluorosilícico, trabajando con dos o tres absorbedores, la eficiencia puede llegar hasta

el 99%. Como líquido lavador se ha usado tanto agua fresca, agua de estanque o de mar, como solución diluida de ácido fluorosilícico.

En los sistemas que operan al vacío, los gases del evaporador se envían a un separador que remueve todo el  $P_2O_5$  que pudieran arrastrar, el lavado se hace en una sola etapa obteniéndose un ácido hexafluorosilícico al 17 - 23% con una eficiencia de 83 - 86%.

Se han proyectado métodos para reciclar el ácido hexafluorosilícico en el proceso de obtención del ácido fosfórico y usarlo como acidulante de la roca fosfórica. Esto reduciría ligeramente la cantidad de ácido requerida, a la vez que solucionaría en parte el problema de la descarga de residuos. Sin embargo, el ácido hexafluorosilícico puede formar compuestos que son difíciles de filtrar, lo que ocasionaría problemas en la etapa de filtración del sulfato de calcio.

Uno de los problemas que afronta la fabricación de ácido fosfórico es la descarga de residuos. Cada tonelada de  $P_2O_5$  producida como ácido fosfórico genera alrededor de cinco toneladas de yeso. Dado que hoy en día hay plantas que producen 1.000 toneladas diarias de ácido fosfórico, el tratamiento y la descarga de los residuos sólidos representa un problema no muy pequeño. El yeso se puede descargar en tierra o en el agua, pero como este subproducto contiene impurezas que son potencialmente peligrosas debe tratarse adecuadamente para evitar la polución. Entre las impurezas contaminantes se encuentra los restos de  $P_2O_5$  que no se pudieron separar mediante el lavado de la torta, que acidifican el medio en que se deposite el residuo sólido. También se encuentran presentes compuestos de flúor, trazas de elementos indeseables (Hg, Cd, Cu, As, etc.) y, en algunos casos, material radiactivo. Una vez eliminado la mayor parte de los contaminantes nocivos, el yeso es transportando a terrenos cuyos mantos subyacentes sean impermeables. El área de depósito de residuos debe rodearse completamente de un dique que recoja toda el agua del material apilado, incluyendo el agua de lluvia.

En algunas plantas situadas sobre zonas costeras marinas, los residuos sólidos, luego de un tratamiento en planta, pueden ser descargados en el mar. En el agua de mar el yeso es más soluble que en agua dulce. Los fluoruros descargados en el mar no ofrecen problemas debido a que precipitan como fluoruro de calcio por la alcalinidad del agua y la mayor disolución del sulfato de calcio.

Las disposiciones gubernamentales suelen prohibir la descarga en los ríos de residuos de estas plantas. Las asociaciones de fabricantes de fertilizantes, como la European Fertilizer Manufacturers Association, emitieron recomendaciones acerca de la descarga de residuos sólidos, líquidos y gaseosos y de las normas para el control de emisiones.

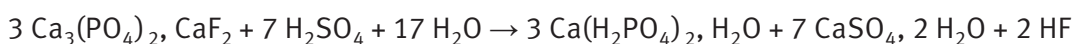
Las legislaciones locales presentan una gran dispersión acerca de los límites máximos de contaminantes a emitir. Así, en varios estados de EE.UU., se establecen como límites máximos para la emisión a la atmósfera de fluoruros totales:

- 5,0 g/tonelada de equivalente en  $P_2O_5$  de materia prima ingresada al proceso en plantas de superfosfatos.
- 10,0 g/tonelada de equivalente en  $P_2O_5$  de materia prima ingresada al proceso en plantas de ácido fosfórico fabricado por métodos húmedos.
- 30,0 g/tonelada de equivalente en  $P_2O_5$  de materia prima ingresada al proceso en plantas de fosfato diamónico.
- 100 g/tonelada de equivalente en  $P_2O_5$  de materia prima ingresada al proceso en plantas de superfosfato triple.

Otros países establecen límites más altos o más estrictos. En la República Argentina, no hay un Decreto que reglamente la Ley 20.284/73 que establece las normas para la preservación de los recursos del aire. Algunas provincias emitieron normas parciales para el control de emisiones. En la Provincia de Buenos Aires rige el Decreto 3.395/96, reglamentario de la Ley provincial N° 5.965, que establece los “Niveles guía de emisión para contaminantes habituales presentes en efluentes gaseosos para nuevas fuentes industriales”. Para la emisión de fluoruro de hidrógeno, el valor promedio máximo para 1 hora y en funcionamiento normal es de 100 mg/m<sup>3</sup> (N).

#### 4.38.7. Elaboración de superfosfatos

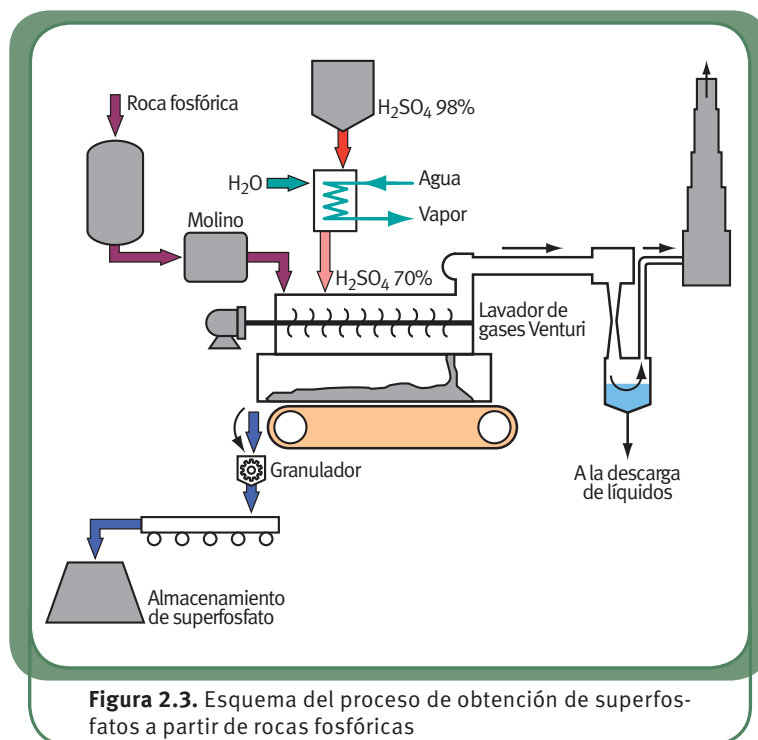
La forma clásica de producir superfosfatos consiste en amasar la roca fosfórica pulverizada con ácido sulfúrico 60 - 70% hasta conseguir una mezcla cuya consistencia sea parecida a la tierra húmeda para producir una reacción heterogénea que forme el fosfato monocalcico. Partiendo de una fluorapatita que puede representarse mediante la fórmula  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $CaF_2$  la reacción puede representarse:



La primera fase de la reacción es relativamente rápida, dura entre media hora y hora y media. Esta etapa se caracteriza por la formación de ácido fosfórico que, conjuntamente con el ácido sulfúrico, reacciona con el fosfato tricálcico en la segunda etapa para formar fosfato monocalcico y yeso. Esta etapa, llamada “curado” es muy lenta, dura entre 7 y 25 días y se realiza en dos etapas. Una primera etapa incluye el transporte por una cinta sinfín por la que la masa circula a velocidad muy lenta, (curado parcial). El proceso se completa con el almacenaje en silos apropiados.

Es de suma importancia el control de la proporción de ácido que se agrega a la roca molida, así como la concentración que tiene el ácido en el dispositivo mezclador. Si hay defecto de ácido quedará fosfato sin solubilizarse como fosfato monocalcico. El exceso de ácido forma cubiertas de sulfato de calcio sobre las partículas de la roca que retardan el curado y ocasionan problemas en el almacenamiento y transporte. Si el ácido es demasiado concentrado, habrá un defecto de agua con lo que no toda la roca molida se mojará de manera parecida y habrá gránulos muy atacados a costa de otros insolubles. Si la concentración de ácido

es demasiado baja, la roca pulverizada se satura de agua tendiendo a escurrir y provocando inconvenientes en el mezclador. En la práctica, se trabaja con un ligero exceso de ácido respecto del calculado a partir de los análisis químicos de la roca y el exceso se corrige mediante el agregado de amoníaco gaseoso al superfosfato. De esta manera, se neutraliza la acidez sin perjudicar la calidad del producto como fertilizante, quedando el superfosfato con una pequeña concentración de fosfatos de amonio (generalmente entre 2 y 3%).



**Figura 2.3.** Esquema del proceso de obtención de superfosfatos a partir de rocas fosfóricas

Debido a la inclusión del sulfato de calcio hidratado, el superfosfato, así obtenido, contiene 15 - 20% de  $P_2O_5$ . Este fertilizante recibe el nombre de “superfosfato simple”.

Si en vez de emplear ácido sulfúrico se utiliza ácido fosfórico obtenido por vía húmeda (45 - 50% de  $P_2O_5$ ) para solubilizar el fosfato tricálcico de la roca fosfórica, se obtiene el llamado “superfosfato triple”. Suponiendo que la roca fosfórica es una fluorapatita de fórmula  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $CaF_2$ , la reacción puede representarse.



El hecho de que el fosfato monocalcico sea monohidratado y que no todo el  $CaF_2$  se descomponga, determinan que, en la práctica, el fertilizante contenga alrededor del 45% de  $P_2O_5$ , casi todo soluble en agua. El nombre de superfosfato triple se debe a que el porcentaje de  $P_2O_5$  es casi el triple que el del superfosfato simple.

En algunas plantas, la roca fosfórica es atacada con ácido fosfórico del 74% de  $P_2O_5$  obtenido por concentración del ácido proveniente de una planta por vía húmeda. Con un ácido de esta concentración se puede lograr la descomposición de más del 60% del  $CaF_2$  y obtener un fosfato monocalcico anhidro, esto hace que el superfosfato triple tenga una concentración de hasta el 54 de  $P_2O_5$ , por lo que el fertilizante se denomina “superfosfato de alta concentración” (súper alta).

El ácido fosfórico obtenido mediante el ataque de ácido sulfúrico sobre rocas fosfóricas

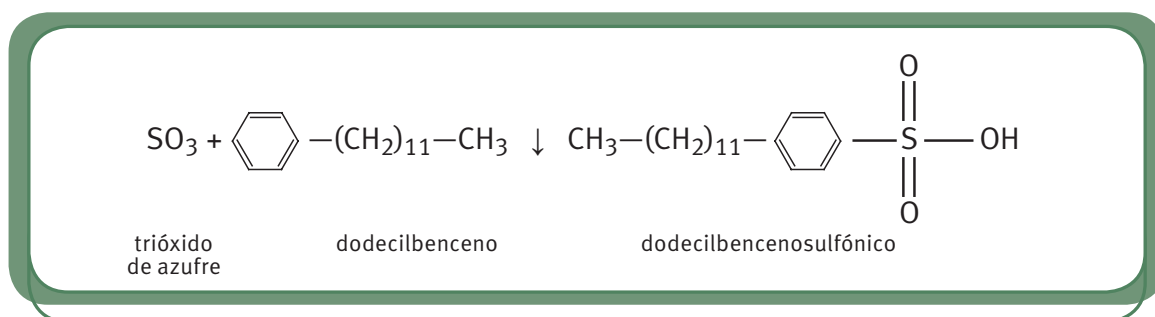
es materia prima para la obtención de otros fertilizantes de gran importancia agrológica, como los fosfatos de amonio, pero una descripción, aún somera, de su producción escapa a los contenidos de este texto, que se ocupa del azufre como materia prima para la industria.

#### 4.38.8. Producción de detergentes

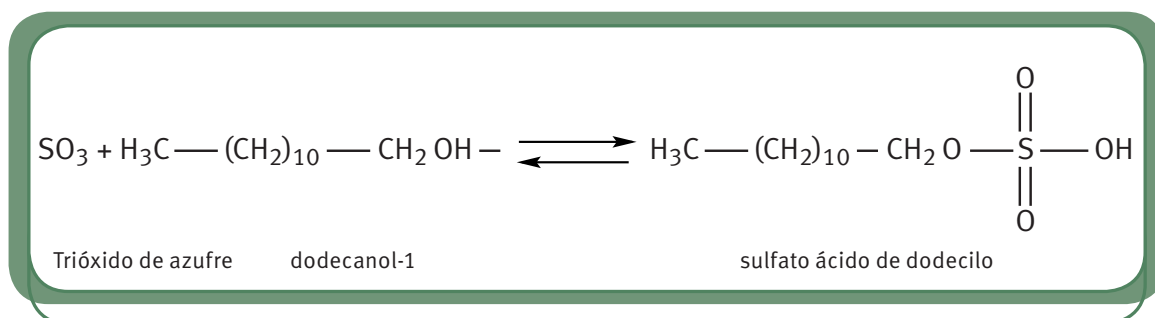
El ácido sulfúrico es materia prima utilizada en una gran variedad de procesos de sulfonación y sulfatación que incluyen la obtención de colorantes, resaltadores del color, pigmentos, productos medicinales, detergentes, pesticidas, explosivos y otros intermediarios orgánicos en la industria papelera y del petróleo, cuyos sulfonatos se usan para la elaboración de aceites lubricantes.

En la presente sección, veremos un panorama de las técnicas para la producción industrial de detergentes sulfonados y sulfatados, ya que en los más de 40 millones de toneladas de detergentes de este tipo se utiliza un porcentaje importante del total del ácido sulfúrico que se fabrica.

Si bien los sulfonatos y los sulfatos parecen tener estructuras similares, presentan importantes diferencias. La figura 2.4 muestra la formación de un sulfonato a partir de trióxido de azufre y un compuesto orgánico, en este caso, un derivado alquílico del benceno.



La característica de este tipo de grupo funcional es que hay una unión covalente entre el átomo de azufre y un átomo de carbono. En cambio, la sulfatación involucra la unión entre el átomo de oxígeno del grupo sulfato con un átomo de carbono de un resto orgánico. Así, por ejemplo, la reacción del trióxido de azufre con un alcohol primario.

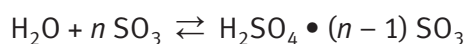


A menos que se neutralice, el sulfato formado reaccionará rápidamente con agua regenerando el trióxido de azufre y el alcohol. En cambio, los ácidos sulfónicos pueden ser aislados, almacenados transportados como artículos comerciales. Esta diferencia de estabilidad en los productos que reaccionan con  $\text{SO}_3$  tiene gran importancia en la elección de los procesos para elaborar sulfatos o sulfonatos orgánicos.

El  $\text{SO}_3$  es un reactivo electrofílico muy activo que reacciona rápidamente con cualquier sustrato orgánico que tenga un grupo dador de electrones. Esto dificulta las reacciones de sulfonación a escala industrial debido a que la alta velocidad con la que se produce la sulfonación y el carácter exotérmico de la misma obstaculizan la liberación de calor con el consiguiente incremento de temperatura, lo que provoca que el material orgánico comience a carbonizarse. Otro de los inconvenientes que se presenta en los procesos de sulfonación es el extraordinario aumento de la viscosidad del producto sulfonado. Así, por ejemplo, la viscosidad de un alquilbenceno lineal (ABL) es de unos 5 centipoise, mientras que el producto de su sulfonación es de 400 centipoise (a 40 - 50 °C). Este enorme aumento de la viscosidad no sólo dificulta el flujo del producto a través de las distintas etapas del proceso, sino que retarda la disipación de calor por lo que se requiere un sistema de enfriamiento lo suficientemente efectivo como para evitar la carbonización o la producción de reacciones secundarias. Todo esto contribuye a que los procesos industriales de sulfonación requieran equipos especiales e instrumentación adecuada que permita controlar tanto las relaciones molares entre las sustancias actuantes como la velocidad de reacción y la transferencia de calor.

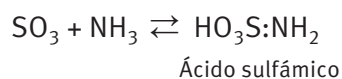
El problema de la excesiva reactividad del  $\text{SO}_3$  ha sido encarado de diversas maneras, tanto mediante su dilución como por la formación de complejos.

El agregado de agua, reduce la reactividad debido a la formación de óleum.

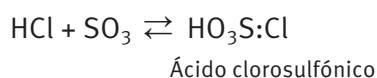


Otra manera de “diluir” el  $\text{SO}_3$  es insuflar aire seco de manera de reducir la concentración a 2,4 - 8% de  $\text{SO}_3$  en el aire seco.

Entre los agentes que reducen la reactividad se encuentra el amoníaco, que con el  $\text{SO}_3$  forma ácido sulfámico.

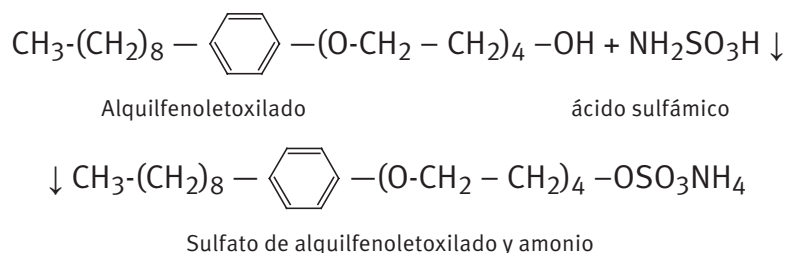


También se utiliza el cloruro de hidrógeno que forma ácido clorosulfónico.

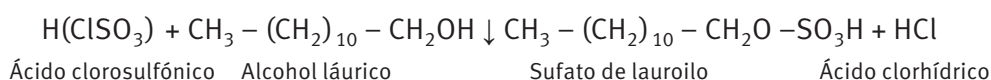


El ácido sulfámico se emplea para formar alcoholes sulfatados y alcoholes etoxilados, con

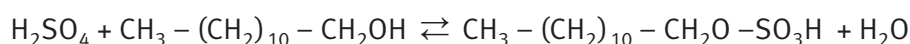
los que forma las respectivas sales de amonio.



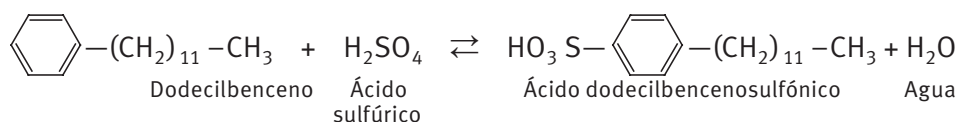
El ácido clorosulfónico también se usa para producir diversos sulfatos de alquilo, éteres, colorantes e intermediarios de colorantes. Por ejemplo:



Tanto el ácido sulfúrico como el óleum se usan ampliamente como agentes de sulfonación. El óleum se usa para sulfonar alquilbencenos y para sulfatar alcoholes grasos para la elaboración de detergentes.



Cuando se emplea ácido sulfúrico para sulfonar, la reacción se detiene cuando la concentración de ácido cae por debajo del 90% debido a la formación de agua que tiende a hidrolizar el producto formado.



Por esta razón, el ácido sulfúrico gastado debe separarse del ácido bencenosulfónico, lo que impide que el proceso sea continuo. Cuando se usa ácido sulfúrico para sulfatar alcoholes grasos, el ácido gastado no puede separarse por lo que se lo debe neutralizar, lo que da un producto con altos niveles de sulfato de sodio.

El empleo de óleum permite sulfonar mediante procesos continuos o discontinuos. Esto hace que los costos de capital sean sensiblemente menores que cuando se utiliza ácido sulfúrico para la obtención del mismo producto. Además, el  $\text{SO}_3$  tiene un costo menor que el ácido sulfúrico, lo que también es una ventaja. No obstante, el hecho de que, en el equilibrio, el rendimiento en producto sea algo menor - lo que implica una mayor proporción de ácido gastado a separar - anula, en parte esas ventajas.

La elección del método de sulfonación depende de varios factores: la versatilidad del proceso, la calidad requerida del producto, la capacidad de producción, el costo de los reactivos, etc. Hay métodos que permiten sulfonar materiales de estructura química muy diferente, mientras que otros sólo son aplicables a sustancias que tengan los mismos grupos fun-



cionales. Los procesos que emplean ácido sulfámico sólo son industrialmente apropiados para sulfonar alcoholes o alcoholes etoxilados. En cambio, los procesos  $\text{SO}_3$ /aire permiten sulfonar tanto sustancias alifáticas como aromáticas. Estos procesos operan de manera continua las 24 horas del día y los siete días de la semana, lo que lo hace apropiado para grandes volúmenes de producción.

Mientras que los procesos que utilizan ácido sulfámico sólo pueden operar de manera discontinua, los que utilizan ácido clorosulfónico pueden operar de manera continua o discontinua.

Los alquilbencensulfonatos lineales (LAS) son los detergentes sintéticos más ampliamente usados y son apropiados tanto para el hogar como para aplicaciones industriales. Se han desarrollado como productos biodegradables reemplazando a los alquilbencensulfonatos no lineales (BAS, branched alkylbenzene sulfonate) como detergentes hogareños<sup>11</sup>. Bajo la denominación genérica de LAS, se incluyen tanto las diversas sales de alquilbencensulfonatos como a los ácidos libres.

Alrededor del 85% de LAS se usa en detergentes para el hogar, incluyendo polvos y líquidos para lavar ropa, limpiadores para máquinas lavavajillas y otros limpiadores hogareños. Del resto, buena parte se usa para detergentes industriales y una proporción menor se usa como emulsionante (por ejemplo, en herbicidas o en los procesos de polimerización).

Los LAS compiten con otros surfactantes, algunos de los cuales tienen una mayor resistencia a las aguas duras, mejor compatibilidad con las enzimas y son más suaves, pero el bajo costo de los LAS hace que su producción y consumo no decaiga en los países desarrollados y aumente en los países en desarrollo.

Los mayores productores de LAS son Procter & Gamble, Unilever, Colgate-Palmolive y los grupos Lion y Kao. Estos últimos dos, operan principalmente en Japón y otros países del Este asiático.

El ácido alquilbencenosulfónico lineal se prepara industrialmente por sulfonación de alquilbencenos lineales con una mezcla de  $\text{SO}_3$  - aire. La relación usual es de 1,0 a 1,2 kg de  $\text{SO}_3$  por kg de alquilbenceno a sulfonar. La temperatura debe controlarse cuidadosamente. La reacción se completa en un 98 - 99% al cabo de 30 - 45 minutos en los procesos discontinuos y al cabo de 8 - 15 minutos en los procesos continuos. El control de la temperatura y del tiempo de digestión es de suma importancia pues un exceso de cualquiera de estos factores provoca que el sulfonato adquiera una coloración indeseable.

Además del agente tensioactivo, los detergentes, tanto para uso doméstico como para lavaderos comerciales suelen contener otras sustancias que mejoran la calidad del producto según los usos a los que serán destinados. Entre ellas, se agregan abrillantadores ópticos

<sup>10</sup> Los detergentes BAS fueron fabricados a partir de benceno y el polipropileno obtenido en las refinerías de petróleo. Eran surfactantes de muy bajo costo y durante las décadas de 1960 y 1970 alcanzaron enormes niveles de ventas. Pero poco a poco comenzó a aparecer espuma en las descargas de aguas servidas de las grandes ciudades. La espuma formó montículos en muchos ríos y, en algunas zonas, la gente comenzó a encontrar espuma hasta en el agua potable domiciliaria. Esto se debe a que los microorganismos del agua difícilmente degradan cadenas hidrocarbonadas ramificadas. A partir de la década de 1980 la mayoría de los países han establecido regulaciones restringiendo la fabricación de detergentes que tengan más de un 10 ó 20% de materia no biodegradable. Esto obligó a la industria a desarrollar nuevos productos de lavado.

que son sustancias que en el proceso de lavado son retenidas débilmente por la tela. Absorben la luz ultravioleta y la reemiten como luz de mayor longitud de onda, parte de la cual cae en la franja del azul, con lo cual disfrazan el amarillamiento de la tela. Algunos detergentes contienen zeolitas, que actúan como secuestrantes de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  que son los que establecen la “dureza” de las aguas. En la mayoría de los países desarrollados se ha prohibido el agregado de fosfatos, que si bien actúan como secuestrantes, su descarga a ríos o lagos provoca la eutrofización de las aguas.

También se le agregan sustancias, como sulfato o carbonato de sodio, que mejoran el carácter tensioactivo pero, fundamentalmente, reducen el costo del producto.

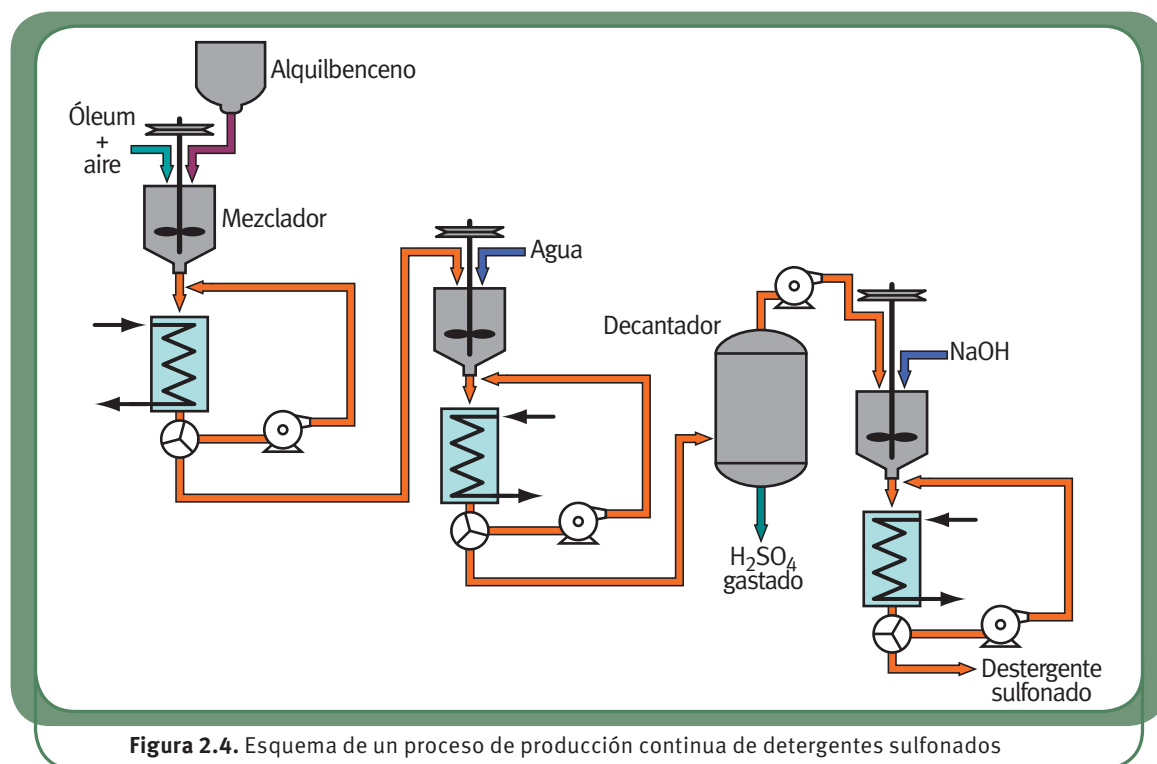


Figura 2.4. Esquema de un proceso de producción continua de detergentes sulfonados

#### 4.39. Bibliografía

- Chandler, R.H., Isbell, R.A.C.** *The Claus Process*. R.H. Chandler Ltd. Braintree, 1976.
- Clausen, C.A. - Mattson, G.** *Fundamentos de Química Industrial*. Ed. LIMUSA. México D.F. 1982.
- European Fertilizer Manufacturers' Association.** *Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry*. Booklets 1 - 8. Bruselas. 2000.
- Felder, R. M.- Rosseau, R.W.** *Principios Básicos de los procesos Químicos*. Ed. El Manual moderno S.A. México D.F. 1981.
- Glasstone, S.** *Termodinámica para químicos*. Aguilar S.A. de ediciones. Madrid. 1978.
- Henglein, F. A.** *Chemical Technology*. Franklin Book Company Inc. New York. 1968.
- Henglein, F. A.** *Compendio de Tecnología química. Para estudiantes de Química e Ingeniería*. 5ª. Edición. Manuel Marín, Editor. Barcelona 1951.

**Hougen, O. A. - Watson, K. M. - Ragatz, R. A.** *Principios de procesos químicos*. Tomo II: Termodinámica. Ed. Reverté. Barcelona. 1982.

**Othmer, Kirk.** *Enciclopedia de la Tecnología Química*. Editorial LIMUSA S.A. México D.F. 2002.

**Purcelli, S.M. - Burk, J.C. - Schnepf, T.J. - Bhambri, N. - Ziebold, S.A.** “Advances in Sulfuric Acid Plant. Equipment and Processes”. Monsanto Enviro-Chem System. 2001.

**Trevino, M.** “The Puertollano Demonstration Plant and IGCC, Prospects in Spain”. VGB Power/Tech Magazine, January 2002.

**U.K Department of Trade and Industry.** “Flue Gas Desulphurisation (FGD) Technologies for Coal-Fired Combustion Plant” CB013. March 2003.

**U.K Department of Trade and Industry.** “Flue Gas Desulphurisation (FGD) Technologies for Coal-Fired Combustion Plant” Technology Status Report 012. March 2000.

**U.S. Department of Energy.** “Clean Coal Technology Demonstration Program - Program Update 1995”. Report N° DOE/FE 0346. April 1996.

**U.S. Department of Energy.** “SNOXTM Flue Gas Cleaning Demonstration. Project: A DOE Assessment” DOE/NETL – 2000/1125 June 2000.

**Vian Ortuño, A.** *Introducción a la Química Industrial*. 2ª. Edición. Ed. Reverté S.A. Barcelona. 1995.